

UNIVERSITE JOSEPH FOURIER-GRENOBLE I

N° attribué par la bibliothèque

/ / / / / / / /

Thèse présentée pour l'obtention du diplôme de
Docteur de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I

Spécialité : Chimie option Electrochimie

ETUDE ET REALISATION D'UN CAPTEUR POTENTIOMETRIQUE A DIOXYDE DE CARBONE EN CONFIGURATION OUVERTE

par

Sébastien BALITEAU

le 23 septembre 2005

Président du jury :

C. PIJOLAT, Prof., Saint-Etienne

Examineurs :

L. MONTANARO, Prof., Turin

F. MENIL, Dir. CNRS, Bordeaux

Directeurs de thèse :

P.FABRY, Prof., Grenoble

C. LOPEZ, M.C., Grenoble

Thèse préparée au sein du Laboratoire
d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces
(ENSEEG-LEPMI)

Il y a bien longtemps dans la lointaine galaxie IES dirigée par la reine Amidala Siebert, du système LEPMI, le jeune paddawan que j'étais s'installait. Mon apprentissage de la force électrochimique fut confié à Obi-Wan Kenobi Lopez et Qui-Gon Jinn Fabry. Après trois années de concentration, de méditation et de combat avec l'arme des maîtres Jedi, et malgré les tentations du côté obscur de la force, mon apprentissage s'achevait le 23/09/2005. Depuis ce jour (même si la force est grande dans ma famille), je me rappelle à jamais l'enseignement dispensé par mes anciens maîtres afin de mener à bien ma quête.

Je souhaite remercier Mme L. Montanaro et M. F. Ménil d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit et de la pertinence de leurs questions le jour de la soutenance. Je témoigne toute ma reconnaissance à M. C. Pijolat pour avoir accepté la présidence de ce jury.

Je n'oublie pas de remercier l'ensemble du personnel administratif et technique du laboratoire pour leur aide au cours de ces années passées à leur côté surtout Marc Hénault, Monique Chalaron et Augustine Alessio.

Je tiens à remercier Pierre Fabry (Qui-Gon Jinn) pour avoir dirigé ce travail. Merci de m'avoir donné tant de son temps, de son savoir et de m'avoir laissé une certaine liberté dans mon travail. Je n'oublierai jamais que j'ai eu l'honneur d'avoir été le « petit dernier » de ce grand homme.

Que dire de Christian Lopez si ce n'est les mêmes choses (sauf que là, je suis le « petit premier »). J'ajouterai qu'il n'a pas été qu'un codirecteur de thèse mais aussi un ami qui a su être chaque jour à mes côtés dans mon travail. Merci aussi pour les heures d'enseignement qu'il m'a proposées voire cédées.

Je remercie Monsieur « le nouveau chef d'équipe » Laurent Dessemond pour sa disponibilité, ses conseils scientifiques, son humour. Je me souviendrai longtemps de nos débats d'après repas dans son bureau.

Merci à Chantal (même si pour certains, elle est le corps étranger du LEPMI) pour sa gentillesse, sa générosité et sa bonne humeur.

Un grand Merci à Claude Roux pour avoir partagé son bureau avec moi, pour m'avoir initié à son art du « self made man » et de m'avoir transmis sa rigueur dans l'enseignement.

Je félicite tous les thésards de l'équipe et du laboratoire pour avoir réussi à supporter mon enthousiasme débordant pendant ces années. Merci à toutes les personnes que j'ai côtoyées tout particulièrement Jean-Pierre, Anne-Laure, « grand » Seb, Abdel, Michel, Elisabeth et aux autres que j'oublie de nommer.

Pour terminer, je remercie ma famille pour leur soutien et surtout Elodie pour tout son amour mais aussi sa patience et son aide lors de la rédaction de ma thèse.

SOMMAIRE

Introduction	1
Chapitre I : Etude bibliographique sur les capteurs à CO ₂	6
I. Historique.....	6
II. Classification des capteurs	8
A. Capteurs basés sur le principe de la pile de concentration.....	9
B. Capteurs à référence ouverte.....	9
C. Capteurs à référence solide	11
D. Capteurs à référence mixte.....	13
III. Autres types de capteurs	15
A. Les biélectrolytes	15
B. Les « exotiques »	16
C. Les configurations coplanaires	19
IV. Conclusion	24
Chapitre II : Présentation de l'électrode de travail.....	33
I. Généralités et bibliographie	33
II. Caractérisations.....	37
A. Conductivité de Na ₂ CO ₃	39
B. Influence de la pression partielle d'oxygène	45
III. Conclusion	46
Chapitre II : L'électrolyte solide NASICON	50
I. Présentation du matériau.....	50
II. Rappel sur les procédés d'élaboration des poudres de NASICON.....	51
A. Les différentes méthodes de préparation	51
1. Le cobroyage des poudres	51
2. La synthèse hydrothermale.....	52
3. Le sol-gel.....	53

III. Préparation et caractérisations	55
A. Synthèse de la poudre	55
1. Synthèse par voie sol-gel.....	55
2. Le séchage	57
3. La calcination	58
B. Mise en forme et frittage.....	59
1. Généralités sur le frittage.....	59
2. Propriétés thermiques	63
C. Caractérisation physique.....	65
1. Masse volumique.....	66
2. Analyse RX	67
D. Caractérisation électrique.....	69
1. Méthode et Dispositif expérimental	69
2. Résultats et discussion.....	69
IV. Conclusion	73
Chapitre IV : L'électrode de référence $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	77
I. Introduction sur les caractéristiques des matériaux	77
II. Préparation et caractérisations	79
A. Synthèse des poudres	79
1. Phases pures $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ et $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	79
2. Phases mixtes.....	80
B. Caractérisation de la phase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	82
1. Analyse par diffraction de rayons X.....	82
2. Etude dilatométrique	84
3. Etude thermogravimétrique: ATG-ATD	86
4. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage.....	87
5. Propriétés électriques.....	88
C. Caractérisation de la phase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	94
1. Analyse par diffraction de rayons X.....	94
2. Etude dilatométrique	97
3. Etude thermogravimétrique: ATG-ATD	98
4. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage.....	99
5. Propriétés électriques.....	101

D. Caractérisation des mélanges $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	106
1. Analyse de diffraction de rayons X	106
2. Etude par Microscopie Electronique à Balayage.....	112
3. Etude thermogravimétrique : ATG-ATD	113
4. Propriétés électriques.....	115
III. Réactivité des matériaux	119
A. Cas de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	119
1. Etude chimique	119
2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique	121
B. Cas de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$	121
1. Etude chimique	121
2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique	122
C. Cas des mélanges $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	123
1. Etude chimique	123
2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique	123
IV. Conclusion	126
Chapitre V : Réalisation et étude de capteurs potentiométriques pour la détection de CO_2 ..	132
I. Réalisation des capteurs	132
A. Application de peintures	133
B. Carbonates fondus.....	133
C. Sérigraphie	134
II. Dispositif expérimental pour la mesure de la réponse des capteurs en fonction de la pression partielle de CO_2	135
III. Choix des électrodes de travail et de référence.....	139
IV. Aspect thermodynamique	142
V. Caractérisation expérimentale.....	146
A. Choix de la méthode de dépôt.....	146
1. Application de peinture	146
2. Carbonates fondus	147
3. Sérigraphie.....	148
4. Conclusion.....	148

B. Réponses en fonction de $P(\text{CO}_2)$	149
1. Résultats sur des capteurs ayant pour référence $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$..	
.....	150
2. Résultats pour un capteur ayant une référence $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$	155
3. Détermination du taux de baryum dans l'électrode de travail.....	157
C. Temps de réponse	160
1. Simulation/modélisation.....	160
2. Validation du modèle	164
D. Etude des interférents.....	168
1. Influence de l'oxygène	169
2. Influence de l'eau	173
3. Influence du monoxyde d'azote	175
E. Vieillissement	178
F. Capteurs planaires: une évolution technologique ?	181
VI. Conclusion	185
Conclusion.....	192

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure I-1 : Schéma d'un capteur à deux atmosphères	7
Figure I-2 : Schéma d'un capteur « ouvert » à une atmosphère.....	8
Figure I-3 : Enthalpie libre de réaction entre les titanates de sodium et le dioxyde de carbone en fonction de la température et de la pression partielle de CO ₂ [32]	14
Figure I-4 : Schéma de capteurs planaires proposées dans la littérature.....	20
Figure I-5 : Chaîne électrochimique du capteur planaire basé sur Li ₂ ZrO ₃ à l'interface [45] .	21
Figure I-6 : Schéma d'un capteur planaire réalisé par sérigraphie.....	23
Figure II-1 : Illustration schématique d'une tension mixte pour deux pressions partielles de CO ₂ . a1 et a2 correspondent à la réaction d'oxydation, b à la réaction de réduction à la même électrode et b' sa courbe symétrique tracée pour déterminer la tension mixte [8]	35
Figure II-2 : Effet de la vapeur d'eau (2,7.10 ⁻² bar) sur le potentiel d'un capteur en fonction du taux de baryum dans le mélange binaire à 550°C sous 390 ppm de CO ₂ [9, 10].....	36
Figure II-3 : Variation de la masse de divers carbonates en fonction du temps d'exposition dans une atmosphère humide [11]	36
Figure II-4 : Schéma de la cellule de conductivité.....	38
Figure II-5 : Dispositif de contrôle d'atmosphère pour les études de conductivité	38
Figure II-6 : Spectre d'impédance de Na ₂ CO ₃ à 300°C sous argon.....	40
Figure II-7 : Spectre d'impédance de Na ₂ CO ₃ à 400°C sous argon.....	41
Figure II-8 : Conductivité de Na ₂ CO ₃ sous argon (○) et sous air (□) en fonction de la température	42
Figure II-9 : Conductivité des mélanges Na ₂ CO ₃ -BaCO ₃ en fonction de la température [14]	44
Figure II-10 : Evolution de la conductivité et de l'énergie d'activation en fonction du dopage en SrCO ₃ ou en BaCO ₃ à T = 600°C [14]	45
Figure II-11 : Influence de la pression partielle d'oxygène sur la conductivité de Na ₂ CO ₃	46
Figure III-1 : Structure cristallographique du NASICON.....	50
Figure III-2 : Diagramme de la synthèse hydrothermale du NASICON [11].....	52
Figure III-3 : Organigramme de la synthèse sol-gel du NASICON.....	56
Figure III-4 : Principe de la lyophilisation	57
Figure III-5 : Schéma d'évolution de la température lors de la calcination.....	58
Figure III-6 : Mécanismes de formation des ponts lors du frittage (a) évaporation-condensation (b) diffusion superficielle (c) diffusion en volume.....	61
Figure III-7 : Mécanismes d'élimination des pores lors du frittage (a) écoulement visqueux (b) diffusion en volume	62
Figure III-8 : Analyse dilatométrique sur une pastille de NASICON crue.....	63
Figure III-9 : Micrographie d'une pastille de NASICON crue ayant subi une analyse dilatométrique.....	64
Figure III-10 : Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) de la poudre crue.....	64
Figure III-11 : Analyse dilatométrique d'une pastille élaborée à partir de poudre de NASICON calcinée à 750°C pendant 4 heures (vitesse = 10°C/min).....	65
Figure III-12 : Spectres de diffraction de rayons X sur des poudres crues de NASICON traitées à : (a) 900° (b) 950° (c) 1000° (d) 1050° et (e) 1100°C.....	68
Figure III-13 : Spectre d'impédance du NASICON à 25° (a) et à 100°C (b)	70
Figure III-14 : Influence de la température de frittage sur la conductivité totale du NASICON	71

Figure III-15 : Influence du temps de frittage à 1000°C sur la conductivité totale du NASICON	72
Figure IV-1 : Structures de quelques couches de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ et $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	78
Figure IV-2 : Organigramme de préparation des titanates par voie sol-gel	81
Figure IV-3 : Spectre de diffraction de rayons X de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ à 700°C	83
Figure IV-4 : Spectres de diffraction de rayons X de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ à :	83
Figure IV-5 : Spectre de diffraction de rayons X de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ à : (a) 800° et (b) 1100°C	84
Figure IV-6 : Analyse dilatométrique pour une pastille crue et pour d'autres calcinées à 700°, 800° et 900°C	85
Figure IV-7 : Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) de la poudre crue de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	86
Figure IV-8 : Micrographie de poudres de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ calcinées à (a) 800 et (b) 1000°C	87
Figure IV-9 : Micrographie de pastilles de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ frittées à 1050 °C pendant (a) 1 heure et (b) 10 heures	88
Figure IV-10 : Spectres d'impédance de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ fritté à 1050°C pendant 1 heure à 475° et 567°C	89
Figure IV-11 : Conductivité électrique de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ fritté 1 heure à 1050°C en fonction de la température sous (○) oxygène, (□) air et (Δ) argon	90
Figure IV-12 : Influence de la pression partielle d'oxygène sur la conductivité de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ fritté à 1050°C pendant 1 heure	91
Figure IV-13 : Conductivité électrique de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ fritté pendant 10 heures en fonction de la température sous (○) oxygène, (□) air et (Δ) argon	92
Figure IV-14 : Influence de la pression partielle d'oxygène sur la conductivité de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ fritté à 1050°C pendant 10 heures	93
Figure IV-15 : Comparaison de la conductivité sous air entre $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ fritté à 1050°C pendant (□) 1 heure et (Δ) 10 heures	94
Figure IV-16 : Spectre de diffraction de rayons X de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ à 600°C	95
Figure IV-17 : Spectre de diffraction de rayons X de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ à (a) 700° et (b) 800°C	96
Figure IV-18 : Analyse dilatométrique de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ pour une pastille crue et pour d'autres calcinées à 700°, 800° et 900°C	97
Figure IV-19 : Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) de la poudre crue de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$	98
Figure IV-20 : Micrographie de poudres de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ calcinées à : (a) 800° et (b) 1000°C	100
Figure IV-21 : Micrographie de pastilles de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ frittées à 1050 °C pendant (a) 2 heures et (b) 10 heures	100
Figure IV-22 : Conductivité électrique de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ en fonction de la température sous (●) oxygène, (■) air et (▲) argon	101
Figure IV-23 : Influence de la pression partielle d'oxygène sur la conductivité de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ fritté à 1050°C pendant 2 heures	102
Figure IV-24 : Conductivité électrique de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ fritté à 1050°C pendant 10 heures en fonction de la température sous (■) oxygène, (●) air et (▲) argon	103
Figure IV-25 : Influence de la pression partielle d'oxygène sur la conductivité de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ fritté à 1050°C pendant 10 heures	104
Figure IV-26 : Comparaison de la conductivité sous air entre $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ fritté à 1050°C pendant (□) 2 heures et (■) 10 heures	105
Figure IV-27 : Spectre de diffraction de rayons X pour un mélange 65% $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -35% $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ réalisé à partir des phases pures	107
Figure IV-28 : Estimation de la proportion en $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ dans un mélange $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	108

Figure IV-29: Spectres de diffraction de rayons X pour des mélanges de synthèse $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ en proportion :	110
Figure IV-30: Estimation de la proportion en $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	111
Figure IV-31 : Micrographie de pastilles frittées à 1050°C pendant 2 heures élaborée à partir des mélanges de composition : (a) 80% $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -20% $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (A), 55% $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -45% $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (B) et 35% $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -65% $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (D)	112
Figure IV-32: Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) sur le mélange B (65% $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -35% $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$)	113
Figure IV-33 : Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) sur le mélange E (20% $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -80% $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$)	114
Figure IV-34: Conductivité sous oxygène, air et argon pour (a) le mélange B (65% $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -35% $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) et (b) un mélange équivalent à B préparé avec les phases pures	116
Figure IV-35: conductivité sous oxygène (\square), air (\circ) et argon (Δ) pour le mélange E (20% $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -80% $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) et (b) un mélange équivalent à E préparé avec les phases pures	116
Figure IV-36: Effet de la pression partielle sur la conductivité du mélange E (20% $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -80% $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$)	117
Figure IV-37: Conductivité sous air des mélanges $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ exprimés en %masse/%masse	118
Figure IV-38: Spectres de diffraction de rayons X d'un mélange NASICON/ $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ à : .	120
Figure IV-39: Spectres de diffraction de rayons X d'un mélange NASICON/ $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ à : (a) 0 h, (b) 24 h, (c) 60h et (d) 100 h	122
Figure IV-40: Suivi de la résistance totale à 700°C au cours du temps pour : (b) le mélange B (65% $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -35% $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) et (d) le mélange D (35% $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -65% $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$)	124
Figure IV-41: Evolution des spectres d'impédance à 700°C du mélange B (65% $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -35% $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) déposé en couches épaisses sur une pastille de NASICON au cours du temps	125
Figure V-1 : Schémas de réalisation de capteurs symétriques et planaires	132
Figure V-2 : Principe de la sérigraphie [5]	134
Figure V-3 : Schéma du dispositif expérimental pour tester les capteurs	135
Figure V-4 : Schéma de l'installation d'un capteur planaire	136
Figure V-5 : Evolution de la surface des pics de CO_2 (\circ) et O_2 (\square) en fonction la pression partielle de CO_2 pour un dispositif sans capteur	138
Figure V-6 : Evolution de la surface des pics de CO_2 (\bullet) et O_2 (\blacksquare) en fonction la pression partielle de CO_2 pour un dispositif avec capteur et sans capteur (\square , \circ)	139
Figure V-7 : Calcul thermodynamique du potentiel standard pour des capteurs dont l'électrode de référence est : (Δ) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ et (\square) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ pour 1,013 bar et 1 mole	145
Figure V-8 : Résultats obtenus pour deux capteurs réalisés par application de peintures	146
Figure V-9 : Résultats obtenus pour deux capteurs réalisés par la technique des « carbonates fondus »	147
Figure V-10 : Résultats obtenus pour deux capteurs réalisés par sérigraphie (aller et retour)	148
Figure V-11: Résultats avec un capteur de composition 65% $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -35% $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ à l'électrode de référence et 75% Na_2CO_3 -25% BaCO_3 à l'électrode sensible	150
Figure V-12: Résultats avec un capteur de composition 55% $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -45% $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	151
Figure V-13 : Résultats avec un capteur de composition 35% $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -65% $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	153
Figure V-14: Comparaison du potentiel standard expérimental pour différentes compositions $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (\bullet) 65%-35%, (\blacksquare) 55%-45% et (\blacktriangle) 35%-65% avec les valeurs thermodynamiques (Δ , \square)	154

Figure V-15: Résultats obtenus avec un capteur dont la référence a pour composition $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ (21% en volume de TiO_2).....	155
Figure V-16: Comparaison du potentiel standard d'un capteur à base de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ avec les valeurs thermodynamiques.....	157
Figure V-17: Réponse d'un capteur de composition 55% $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -45% $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ à la référence et 100% Na_2CO_3 à l'électrode sensible	158
Figure V-18: Comparaison du potentiel standard expérimental avec (■) ou sans (+) carbonate de baryum à l'électrode sensible avec la thermodynamique (Δ)	160
Figure V-19 : Schéma du modèle de diffusion du CO_2 dans l'électrode sensible	162
Figure V-20 : Simulation du temps de réponse d'un capteur pour un rapport de pression de (□) 10^1 , (○) 10^2 et (Δ) 10^4	164
Figure V-21 : Réponses à 670°C d'un capteur de composition 55% $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -45% $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ à électrode de référence et 75% Na_2CO_3 -25% BaCO_3 à électrode de travail.....	165
Figure V-22 : Comparaison du temps de réponse à 670°C d'un capteur de composition 55% $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -45% $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ obtenu (traits continus) expérimentalement et (□) par simulation	166
Figure V-23: Schéma du dispositif utilisé pour tester l'influence de l'oxygène.....	169
Figure V-24 : Influence de l'oxygène sur le potentiel mesuré pour une pression partielle de CO_2 de 10^{-2} bar à (□) 385°C et (○) 670°C	170
Figure V-25 : Influence de l'oxygène sur le potentiel mesuré pour une pression partielle de CO_2 de $7,14 \cdot 10^{-4}$ bar à (□) 385°C, (○) 480°C, (×) 580°C et (Δ) 680°C	171
Figure V-26 : Influence de l'oxygène sur le potentiel mesuré pour une pression partielle de CO_2 de 10^{-2} bar à (Δ) 500°C, (□) 600°C et (○) 700°C.....	172
Figure V-27 : Influence de l'oxygène sur le potentiel mesuré pour une pression partielle de CO_2 de $7,14 \cdot 10^{-4}$ bar à (Δ) 500°C, (□) 600°C et (○) 700°C.....	172
Figure V-28 : Influence de la vapeur d'eau sur la réponse en fonction de la pression partielle de CO_2 à (□) 380°, (○) 480°, (◇) 580° et (Δ) 670°C.....	174
Figure V-29 : Influence du monoxyde d'azote sur la réponse d'un capteur à base de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ à (□) 380°, (○) 480°, (◇) 580° et (Δ) 670°C.....	176
Figure V-30 : Influence du monoxyde d'azote sur la réponse d'un capteur à base de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$: à (○) 500°, (□) 600° et (Δ) 700°C.....	177
Figure V-31 : Evolution du signal électrique dans le temps à une pression partielle de CO_2 de 7.10^{-3} bar pour des capteurs à base de (○) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ et de (□) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$	179
Figure V-32 : Réponse d'un capteur planaire à base de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ à (○) 500°C, (□) 600°C et (Δ) 700°C.....	182
Figure V-33 : Réponse d'un capteur planaire à base de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ avec une faible distance entre les deux électrodes à (○) 500°C, (□) 600°C et (Δ) 700°C	183
Figure V-34 : Comparaison du potentiel standard d'un capteur planaire à base de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ avec la thermodynamique (▲) pour une faible distance (□) et une distance plus grande (○) entre les deux électrodes	184

Introduction

En 1997, les plus grands pays industrialisés se sont réunis à Kyoto pour établir de nouvelles normes concernant la pollution atmosphérique. Quelques grandes lignes sont ressorties de ce sommet, elles ont pour intérêt d'inviter les industries de chaque pays à limiter leurs rejets polluants dans l'atmosphère. En effet, le taux des contaminants les plus connus (CO , CO_2 , NO_x , SO_x ...), produits par des processus de combustion, n'a fait qu'augmenter au cours de ces dernières années. Depuis, d'importants efforts ont été faits dans la recherche et le développement de nouvelles technologies ou de nouveaux procédés chimiques pour inverser la tendance. Les normes de plus en plus sévères dans les domaines de la chimie, de l'environnement poussent vers un contrôle drastique des polluants.

La détection de ces derniers ainsi que l'évaluation de leur quantité ou de leur concentration peuvent être réalisées à l'aide de divers appareils d'analyse tels que les chromatographes ou les spectromètres. Le plus gros avantage des instruments d'analyse est de pouvoir quantifier tous les polluants présents dans un milieu. Cependant, ces appareils représentent un fort investissement, ils sont souvent complexes et difficiles à mettre en œuvre. D'autres inconvénients notables sont leur taille et leur fort besoin énergétique qui ne permettent pas une utilisation très aisée sur site. Ces désavantages montrent alors l'importance accordée aux capteurs. Ceux-ci doivent être des dispositifs simples constitués d'une partie sélective à une espèce et d'un transducteur transformant l'interaction avec l'espèce chimique analysée en signal électrique. Les avantages de ces systèmes se situent surtout au niveau de leur faible coût et de leur taille (ils sont facilement miniaturisables) ce qui permet d'envisager de les utiliser sur site. De plus, les capteurs rendent possible la mesure en contrôle continu s'opposant ainsi à l'analyse discrète des appareils (spectromètre, chromatographe ...). On peut penser, par exemple, à la jauge à oxygène qui a été utilisée dans des conditions peu hospitalières comme aux abords des volcans.

Ces systèmes doivent présenter des caractéristiques précises :

- un temps de réponse le plus petit possible pour une utilisation en temps réel,
- une limite de détection la plus basse possible, ou tout au moins adaptée à la situation,
- une grande stabilité et une longue durée de vie,
- une forte sensibilité à l'espèce chimique recherchée et une grande sélectivité vis-à-vis d'interférents.

C'est avec ce dernier point que réside l'inconvénient le plus marquant des capteurs chimiques. En effet, un capteur n'est capable de détecter qu'un seul polluant à la fois dans une atmosphère donnée. Ainsi pour obtenir l'analyse complète d'un milieu, des systèmes multicapteurs devront être envisagés. Dans des systèmes simples, chaque capteur devra être sélectif à un gaz donné et ne pas interférer avec les autres. Dans des systèmes plus élaborés, on dispose d'une large panoplie de capteurs aux caractéristiques différentes et un système d'intelligence artificielle gère l'ensemble des données (nez artificiel).

La fabrication des capteurs a subi une avancée avec de nouvelles méthodes de dépôt en couches de plus en plus minces pour élaborer des capteurs de très petite taille. Ainsi, leur coût devrait diminuer et de nouveaux capteurs pourraient être envisagés.

Dans la gamme des capteurs chimiques, notre choix s'est porté sur les capteurs électrochimiques. En effet, la transduction vis-à-vis du polluant se fait presque directement, avec de simples adaptations du signal.

De nos jours, les capteurs électrochimiques existent sous différentes formes :

- les capteurs impédancemétriques dans lesquels la résistance électrique d'un matériau est influencée par l'interaction avec un gaz (nature, pression partielle),
- les capteurs capacitifs dans lesquels la réponse est liée aux variations de la constante diélectrique d'une espèce gazeuse interagissant avec un matériau,
- les capteurs ampérométriques dans lesquels la réponse est rendue sous forme d'une mesure de l'intensité d'un courant électrique traversant un matériau sensible dépendant de la pression partielle du gaz,
- les capteurs potentiométriques dans lesquels la variation du potentiel est fonction (généralement logarithmique) de la pression partielle du gaz.

Parmi ces capteurs, notre choix s'est porté sur les potentiométriques et plus précisément sur ceux sensibles à la pression partielle de CO₂. Ce choix n'a pas été anodin car il existe une demande pour ces systèmes dans des domaines d'applications tels que l'environnement (combustion), l'agroalimentaire (fermentation), la domotique, l'automobile (confinement)... Dans l'atmosphère terrestre, le taux de dioxyde de carbone se situe à environ 300 ppm (particules par million soit environ $3 \cdot 10^{-4}$ bar). Mais ce taux peut être plus important selon l'application envisagée se rapprochant ainsi de la limite de toxicité pour l'homme.

Le capteur potentiométrique retenu dans notre travail est un capteur « ouvert tout solide » composé d'une électrode de référence, d'un électrolyte et d'une électrode sensible à CO₂. Maier *et al.* [1] ont été les premiers à proposer un tel capteur où les deux électrodes sont soumises à la même atmosphère. Ce type de système nécessite des matériaux ayant des

propriétés de conduction bien spécifiques permettant la continuité de la chaîne électrochimique.

Pour l'électrode de travail, les carbonates (purs ou en mélanges binaires) ont semblé être les matériaux les plus adéquats pour établir un équilibre avec le CO_2 .

Les matériaux les plus utilisés comme électrolytes solides sont l'alumine- β ou le NASICON, conducteurs par l'ion sodium, le LISICON ou le NASICON-Li, conducteurs par l'ion lithium. Ces céramiques possèdent un atout important pour les capteurs à savoir une conductivité ionique élevée à température ambiante.

Pour l'électrode de référence dans un capteur ouvert, il est extrêmement important de disposer d'un matériau qui ne réagisse pas avec le dioxyde de carbone. Des travaux antérieurs à notre étude ont montré que les mélanges d'oxydes de type $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ [2-4] ou $\text{Na}_2\text{Sn}_n\text{O}_{2n+1}$ [2] étaient les mieux adaptés.

Notre travail s'inscrit dans la continuité d'une thèse menée par J. Ramirez-Salgado [5] en 2001 sur l'étude des électrodes à gaz dans un capteur potentiométrique. Nous nous sommes proposé d'explorer un certain nombre de points restés non éclaircis afin d'améliorer les performances du capteur, plus spécialement au niveau de sa sensibilité. Sur ce point, les nombreux résultats utilisés dans la littérature ont montré une certaine divergence et peu de capteurs ont eu un comportement qui obéissait clairement aux lois thermodynamiques.

Après un rappel bibliographique présenté dans le premier chapitre, sur le thème des capteurs potentiométriques déjà utilisés, notre investissement consistera en une étude de tous les éléments constituant notre capteur :

- une présentation de l'électrode de travail basée sur les travaux antérieurs et la bibliographie nous permettra d'envisager le meilleur choix pour la composition du mélange des carbonates. Nous précisons les propriétés électriques du carbonate de sodium.
- un électrolyte solide : le NASICON, dont nous décrivons la synthèse par voie sol-gel qui a été améliorée. Nous étudierons alors les propriétés structurales et électriques du matériau.
- pour l'électrode de référence, nous synthétiserons et caractériserons les phases pures des matériaux ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ et $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) puis nous ferons de même avec différents mélanges ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ et $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$). Nous pourrions ainsi déterminer les compositions les mieux adaptées à l'utilisation de nos capteurs.

Après l'étude de chaque matériau constituant le capteur, nous nous attarderons sur sa réalisation et son fonctionnement sous atmosphère contrôlée. L'effet des interférents sur la

réponse électrique sera également abordé. Cette partie expérimentale nous mènera vers une approche plus thermodynamique du capteur notamment sur la notion du potentiel standard E° .

Références bibliographiques

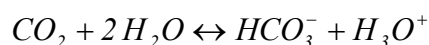
- [1] J. Maier, U. Warhus, "Thermodynamic investigations of Na_2ZrO_3 by electrochemical means", *J. Chem. Thermodynamics*, 18, (1986), 309-316.
- [2] J. Maier, M. Holzinger, W. Sitte, "Fast potentiometric CO_2 sensors with open reference electrodes", *Solid State Ionics*, 74, (1994), 5-9.
- [3] M. Holzinger, J. Maier, W. Sitte, "Fast CO_2 -selective potentiometric sensor with open reference electrode", *Solid State Ionics*, 86-88, (1996), 1055-1062.
- [4] M. Holzinger, J. Maier, W. Sitte, "Potentiometric detection of complex gases: Application to CO_2 ", *Solid State Ionics*, 94, (1997), 217-225.
- [5] J. Ramirez-Salgado, "Contribution à l'étude des électrodes à gaz dans un capteur potentiométrique à CO_2 de deuxième espèce", (2001), Thèse UJF, Grenoble.

Chapitre I : Etude bibliographique sur les capteurs à CO₂

Pour amorcer notre travail nous avons cherché dans un premier temps à bien identifier les propositions déjà faites en la matière et à analyser les divergences et convergences au niveau des résultats. On peut recenser plus de 2000 articles portant sur les capteurs à CO₂ entre 1980 et 2004. C'est dans ces années-là que les capteurs à gaz ont été les plus étudiés notamment par les chercheurs japonais. Du fait du grand nombre de publications sur le sujet, notre étude bibliographique se limite à une présentation des articles les plus marquants dans le domaine des capteurs potentiométriques à gaz pour la détection du dioxyde de carbone.

I. Historique

L'un des premiers capteurs potentiométriques à CO₂ fut proposé par Severinghaus *et al.* [1] en 1958. Le principe de ce type de capteurs est simple et repose sur la mise en équilibre d'une espèce gazeuse avec une solution aqueuse qui génère une espèce mesurable par une électrode sélective. La réaction de base est alors la suivante :



où l'activité en protons est reliée à la pression partielle de CO₂ par la relation :

$$[H_3O^+] = K_{eq} \frac{p(CO_2)}{[HCO_3^-] \times p^\circ}$$

En disposant d'un diaphragme poreux aux gaz mais imperméable à l'eau (TEFLON, polyéthylène...) et en fixant la concentration en HCO₃⁻ dans une solution maintenue en contact avec une électrode à pH, le gaz peut s'échanger et instaurer l'équilibre. Dans ce cas, la pression partielle de CO₂ est obtenue indirectement par la mesure du pH. On mesure ainsi une réponse logarithmique de potentiel (nernstienne).

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{p(CO_2)}{p^\circ}$$

Par la suite, Gauthier *et al.* [2] ont proposé un capteur électrochimique potentiométrique « tout solide ». Ils ont utilisé pour cela du carbonate de potassium K₂CO₃ comme électrolyte solide et ils ont démontré que le potentiel d'un tel système était lié à la pression de CO₂. Ils ont cependant rencontré des difficultés expérimentales associées à l'utilisation de K₂CO₃ et ce capteur n'a pas eu de développement industriel. Mais on peut

considérer qu'il a fait date en la matière puisqu'il a ouvert la voie à la filière des capteurs à CO₂ « tout solide ».

Les recherches sur de nouveaux électrolytes solides susceptibles d'être à la base de capteurs plus pratiques que celui de Gauthier *et al.* [2] ont permis d'envisager de nouvelles possibilités. Les capteurs les plus étudiés ont alors été ceux comportant un électrolyte solide conducteur par l'ion Na⁺ (aluminate-β ou NASICON) et une électrode sensible comportant un carbonate. Cette nouvelle technologie fut à l'origine de l'utilisation d'une électrode sensible poreuse et fine de carbonate de sodium pour le développement de différents types de capteurs.

Les premières recherches [3-6] ont été réalisées sur des cellules comportant deux atmosphères séparées (figure I-1). Le but était d'isoler mécaniquement les électrodes et de les balayer par des gaz de compositions différentes. Cette opération a permis l'emploi d'une référence métallique (Pt, Au...) avec un gaz de composition déterminée pour fixer le potentiel de référence. La différence de potentiels entre les deux électrodes déterminait la pression partielle de CO₂ de ces mélanges.

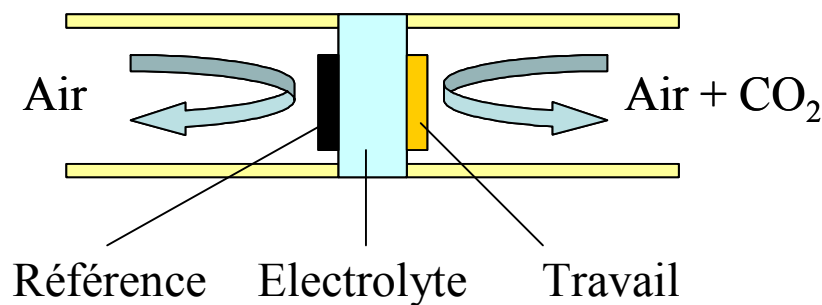


Figure I-1 : Schéma d'un capteur à deux atmosphères

La nécessité de séparer les atmosphères de référence et de travail est une contrainte pour un développement industriel. Pour des capteurs à CO₂ destinés à des besoins de contrôles d'atmosphère, il est alors préférable de développer des systèmes « ouverts ». Les mesures sont alors réalisées sous une seule atmosphère où les électrodes de travail et de référence sont balayées par la même composition de gaz (Figure I-2). Pour cela, des travaux ont été entrepris sur la construction d'une électrode de référence sensible à la pression partielle d'oxygène, sans interférence avec CO₂.

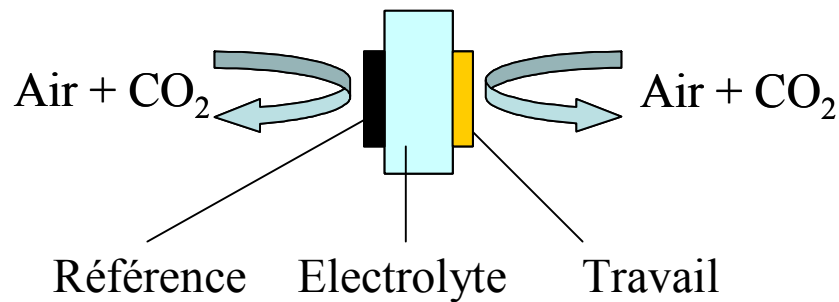


Figure I-2 : Schéma d'un capteur « ouvert » à une atmosphère

Pour la mise au point d'un capteur, il est nécessaire de développer et d'analyser les matériaux de l'électrode de référence, de l'électrode de travail et de l'électrolyte. De là, plusieurs types de capteurs potentiométriques à gaz peuvent être générés et regroupés par catégories selon leur fonctionnement.

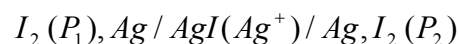
II. Classification des capteurs

Les capteurs potentiométriques à gaz ont été classés par Weppner [7] et par Fabry *et al.* [8] en s'inspirant de ce qui avait été fait pour les électrodes sélectives dans les liquides. Dans ce classement, trois grands types de fonctionnement des capteurs ressortent :

-Type I : le gaz à détecter et l'ion mobile de l'électrolyte sont communs et forment un couple redox de 1^{ère} espèce (par exemple, O₂ avec O²⁻ dans la zircone)



-Type II : le gaz et l'ion mobile interagissent par l'intermédiaire d'un composé binaire (I₂ avec I⁻ dans un conducteur cationique Ag⁺, par exemple AgI). L'électrode est de type 2^{ème} espèce comme :

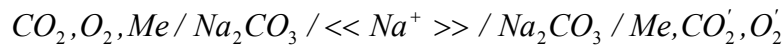


-Type III : l'espèce chimique à capter n'a aucun élément commun avec le conducteur ionique. Des phases auxiliaires interviennent pour assurer un équilibre entre le gaz, l'électrode et l'électrolyte solide. Ce dernier type de capteurs peut être une nouvelle fois subdivisé [9, 10].

Nous retenons que les capteurs sont classés en quatre sous-groupes basés sur les électrodes de référence.

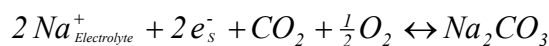
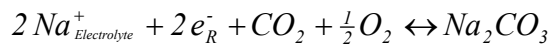
A. Capteurs basés sur le principe de la pile de concentration

De tels capteurs présentent un avantage intéressant car ils constituent une chaîne électrochimique bien définie.



avec Me = Pt, Au...

Les réactions d'équilibre à l'électrode de référence (R) et sensible (S) sont :



La mesure du potentiel dans ce cas est complètement fiable et dépend de la pression partielle de CO₂ et de celle de O₂ de part et d'autre de l'électrolyte solide.

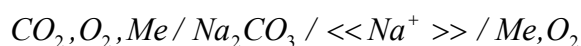
$$\Delta E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p(CO_2)}{p(CO_2')} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p(O_2)}{p(O_2')}$$

Malheureusement, l'inconvénient majeur dans ce type de capteurs est le besoin d'un gaz de référence bien défini pour établir le potentiel du côté de l'électrode de référence. Par ailleurs, pour éviter d'avoir à déterminer la pression partielle de O₂ il est préférable qu'il y ait la même valeur de part et d'autre.

B. Capteurs à référence ouverte

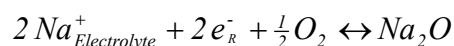
Après les recherches de Gauthier *et al.* [2], le plus grand nombre d'études s'est orienté sur des systèmes possédant une électrode sensible à base de carbonate de sodium, d'un électrolyte conducteur Na⁺ et d'un métal pour électrode de référence [3-5, 11]. Ainsi de 1984 à 1986, Ogata *et al.* [3] ont été les premiers à travailler sur des capteurs à base d'alumine-β et de différents carbonates (lithium, sodium, potassium et césium). La réponse de leurs capteurs était nernstienne pour une gamme de pressions partielles de CO₂ de 10⁻³ à 0,46 bar pour une température de 500°C. Le problème rencontré résidait dans l'emploi de l'argent comme électrode de référence qui limite l'utilisation du capteur sous air, hypothèse soutenue par Dubbe *et al.* [12] qui montrèrent, plus tard, l'effet de la diffusion de l'argent dans une électrode de mesure Na₂CO₃/BaCO₃ par la spectroscopie d'impédance électrochimique. De plus, la diffusion de l'ion Ag⁺ dans le carbonate produit une réponse lente et un blocage pour les fortes pressions partielles de CO₂ et de O₂.

Avec la chaîne électrochimique,



avec Me = Pt, Au...

les réactions d'équilibres aux électrodes sont :



La différence de potentiel vaut alors :

$$\Delta E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p(CO_2)}{p^\circ}$$

Mais toutes ces études [3-5, 11] ont conclu que l'utilisation seule du carbonate de sodium comme électrode de travail ne pouvait pas être compatible avec une atmosphère contenant de la vapeur d'eau. En effet, l'eau est un interférent néfaste à la réponse des capteurs. Les études se sont alors tourné vers des mélanges de carbonates plus stables en présence d'eau [13-15]. Elles ont abouti à une élimination de l'interférence du capteur avec l'eau, à des temps de réponse plus courts et à une stabilité accrue du signal électrique au cours du temps. La chaîne peut être représentée par :



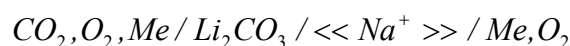
avec Me = Pt, Au et M = Ba, Ca ou Sr

La mesure de la différence de potentiels est égale à :

$$\Delta E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p(CO_2)}{p^\circ}$$

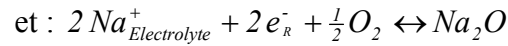
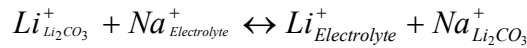
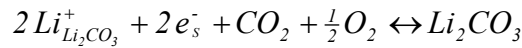
Dans ces deux cas, l'avantage est que le potentiel ne dépend pas de la pression partielle d'oxygène. Mais, au niveau de l'interprétation, il faut admettre que du côté de la référence l'équilibre se fait entre le sodium Na⁺ et l'oxygène par la présence de Na₂O dans le conducteur ionique et que l'activité de ce dernier reste constante.

D'autres études ont été faites sur l'utilisation de Li₂CO₃ [16-20] ou de Li₂CO₃-MeCO₃ avec Me = Ba, Ca, Sr... [21-28] à la place de Na₂CO₃ comme électrode sensible. La chaîne électrochimique est alors décrite par :



avec Me = Pt, Au...

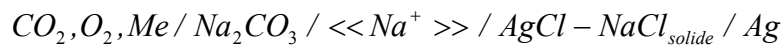
Les réactions d'équilibres aux électrodes sont :



Mais dans ce cas pour expliquer le fonctionnement, il faut admettre la présence d'une phase de jonction à l'interface électrode sensible/électrolyte dans laquelle les ions Na⁺ et Li⁺ peuvent s'équilibrer par interpénétration des matériaux (interdiffusion des espèces). Les résultats obtenus aboutissent aux mêmes performances que pour des systèmes à base de carbonates de sodium.

C. Capteurs à référence solide

Une parade au problème développé dans le paragraphe précédent a été l'emploi d'une référence interne solide. Ce choix a permis aussi d'améliorer le temps de réponse grâce à des matériaux à cinétique rapide. La référence choisie doit assurer des échanges réversibles entre les contacts (à l'origine du collectage du potentiel) et l'électrolyte. Par exemple, Sadaoka [29] a choisi un système à base de chlorure d'argent et de sodium.

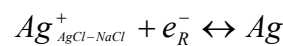
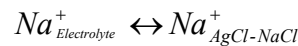


avec Me = Pt, Au, Ag...

L'électrode de travail est le siège de la même réaction d'équilibre :



L'électrode de référence présente cet équilibre si l'échange est réalisé par Na⁺ entre les deux phases :



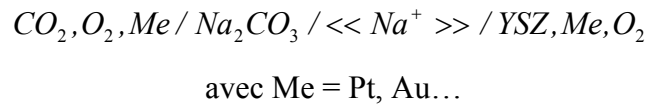
Dans ce cas, la différence de potentiels mesurée va dépendre à la fois de l'oxygène et du dioxyde de carbone situés du côté de l'électrode sensible, comme le montre l'équation suivante :

$$\Delta E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p(CO_2)}{p^\circ} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p(O_2)}{p^\circ}$$

Ce type de capteurs est facile à mettre en œuvre techniquement mais il faut connaître en permanence la pression partielle d'oxygène du milieu étudié sauf si elle reste constante.

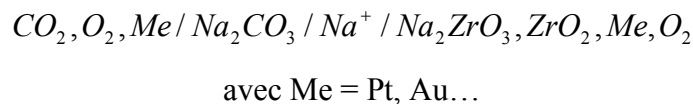
Pour remédier à ce problème, de nombreuses études se sont orientées vers l'emploi d'une référence sensible à l'oxygène (jauge à oxygène à base de zircone) mais aussi vers l'utilisation d'une référence solide conductrice par l'ion Na⁺ [30, 31].

D'autres études menées par Maruyama *et al.* [5] se sont orientées vers l'utilisation de zircone yttrée (YSZ) comme référence.

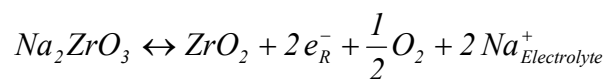


Ce système repose sur des électrodes de référence thermodynamiquement stables qui permettent des mesures en système ouvert. Cependant, le signal du capteur dépend à la fois de l'électrolyte et de sa fabrication ce qui entraîne des problèmes de reproductibilité et le besoin d'un étalonnage. L'évaporation d'oxydes à haute température pourrait expliquer la dérive du signal électrique par le changement de la composition de l'électrode de référence [32]. Si l'on perturbe le système Na⁺/YSZ en appliquant un faible courant à travers le capteur, les ions Na⁺ de l'électrolyte migrent alors dans un sens et les ions O²⁻ de YSZ dans l'autre sens. Ceci peut expliquer la formation de Na₂O à cette interface. Ce phénomène a pour effet d'augmenter l'activité de Na₂O dans l'électrolyte. Na₂O pourrait alors réagir avec ZrO₂ et/ou Y₂O₃ pour former un oxyde ternaire Na₂ZrO₃ menant le système à un nouvel équilibre thermodynamique.

A partir de cette observation, Maier *et al.* [33] ont proposé un système similaire défini par la chaîne électrochimique suivante dont les composants sont indiscutablement présents :



Dans la cellule proposée, l'activité du sodium dans Na₂CO₃ est déterminée par les pressions partielles de CO₂ et de O₂. Suivant la règle des phases de Gibbs, l'activité de Na₂O de l'électrode de référence peut être considérée comme fixée par le mélange des deux oxydes [32-34]. L'activité de Na⁺ dans Na₂O est alors elle-même régie par la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère. Dans ce cas le mélange entre Na₂ZrO₃ et ZrO₂ formant des phases séparées peut créer un équilibre avec l'électrolyte solide et l'oxygène selon la réaction électrochimique :



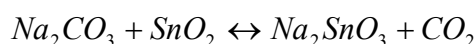
L'avantage de ce système est la conception d'un capteur ouvert dans lequel la pression partielle d'oxygène n'intervient plus dans la réponse électrique si elle est maintenue constante à chaque interface.

$$\Delta E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p(\text{CO}_2)}{p^\circ}$$

Cependant, ce capteur reste un montage à deux atmosphères de travail. L'électrode de référence ne peut pas être balayée par un gaz contenant du CO₂ car les matériaux la constituant ne sont pas chimiquement stables. La pression partielle d'oxygène est donc maintenue constante de part et d'autre de l'électrolyte solide et n'a pas d'influence sur la réponse électrique.

D. Capteurs à référence mixte

Les systèmes de ce type sont fortement inspirés du précédent et sont utilisables sous une seule atmosphère. Ils deviennent donc intéressants vis-à-vis du contrôle d'un milieu à pression d'oxygène fluctuante. Ce système présente par ailleurs l'avantage d'une miniaturisation pour des applications dans lesquelles les électrodes se positionnent sur le même côté (microcapteurs planaires). Mais pour cela, l'électrode de référence doit être uniquement sensible à la pression partielle d'oxygène et il ne faut pas obtenir la formation de carbonates, il faut donc que l'enthalpie libre de réaction soit négative.



Ainsi, différents auteurs ont envisagé des mélanges d'oxydes mixtes tels que Na₂SnO₃/SnO₂, Na₂Ti₆O₁₃/TiO₂, Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃ [32-35]... Pour tous ces systèmes, on peut écrire des réactions électrochimiques similaires (vision d'un électrochimiste) ou faire apparaître Na₂O (vision d'un thermodynamicien)...

Dans tous les cas, la valeur du potentiel est alors donnée par l'équation suivante :

$$\Delta E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p(\text{CO}_2)}{p^\circ}$$

Les résultats obtenus par Holzinger *et al.* [32-35] ont abouti à une réponse linéaire sur une gamme de pression de CO₂ comprise entre 5.10⁻⁴ et 1 bar pour des températures allant de 400° à 750°C. Les pentes expérimentales sont alors proches des calculs théoriques. Ces résultats ont été obtenus sur un capteur symétrique composé de trois pastilles :

- une pour l'électrode de référence (mélange d'oxydes mixtes et d'or)
- une pour l'électrolyte
- une pour l'électrode de travail (mélange de carbonate de sodium et d'or)

Des tests en fonction de la pression d'oxygène n'ont montré aucune variation du potentiel pour les hautes températures mais une légère variation pour des températures inférieures à 400°C. Selon les mêmes auteurs ce phénomène peut être attribué à des problèmes de cinétique. Le choix des électrodes a aussi été guidé par leur dépendance à la pression partielle de dioxyde de carbone. La thermodynamique permet de déterminer des conditions expérimentales dans lesquelles peuvent intervenir la carbonatation de l'électrode de référence comme le montre la Figure I-3.

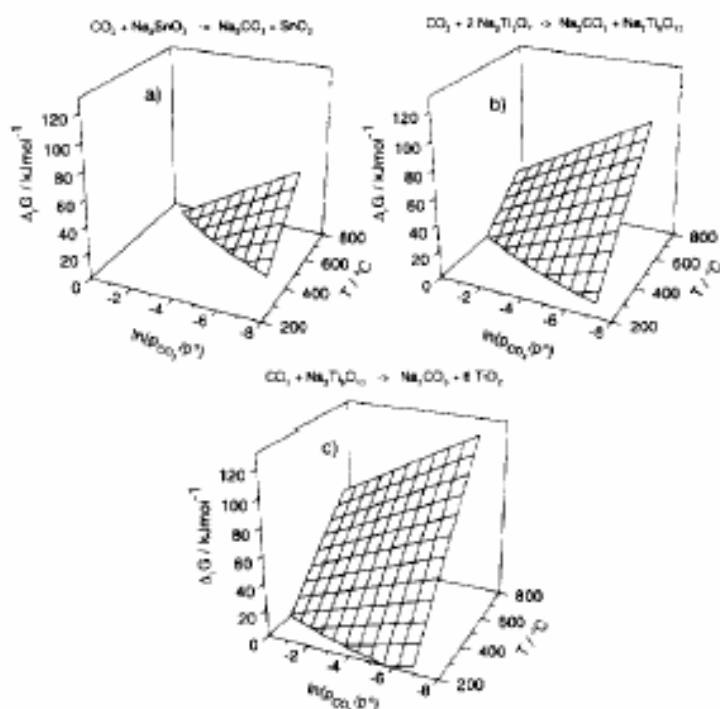


Figure I-3 : Enthalpie libre de réaction entre les titanates de sodium et le dioxyde de carbone en fonction de la température et de la pression partielle de CO₂ [32]

Récemment, Pasierb *et al.* [27, 28] ont utilisé cette même électrode de référence sur un électrolyte solide (NASICON) et une électrode de travail à base d'un mélange de carbonate de lithium et de carbonate de baryum. Leurs travaux ont porté sur l'influence de la composition des matériaux d'électrode de référence. Un système deux atmosphères a été utilisé dans lequel la référence n'est exposée qu'à de l'air synthétique (sans CO₂). La réponse des capteurs est linéaire en fonction du logarithme de la pression partielle de CO₂ pour une gamme comprise entre 10⁻⁴ et 1,26.10⁻² bar et des températures allant de 300° à 500°C. Cependant, des tests de durabilité ont souligné un problème de stabilité pour des capteurs à base de Na₂Ti₆O₁₃/TiO₂ pour l'électrode de référence.

Dans une autre publication sur des essais de longévité des capteurs, ces mêmes auteurs [28] ont pu regrouper leur fonctionnement en deux catégories :

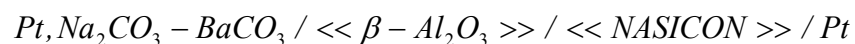
- les capteurs instables avec une variation irréversible du signal mesuré,
- les capteurs stables avec de légères fluctuations du potentiel.

Pour la première catégorie, une explication possible est le changement continu du nombre de transport des différents ions ce qui conduit à la fois à une modification de la pente de réponse logarithmique (traduite abusivement par bon nombre d'auteurs par le nombre d'électrons échangés) et à une modification du potentiel standard E° . Une autre explication se base sur l'évolution de la composition des matériaux d'électrode. Ceci se traduit alors par un changement de l'activité des ions. Une autre éventualité est la formation d'une phase additionnelle à l'interface NASICON/électrode de travail qui modifie le nombre de transport. De plus, les auteurs ont remarqué l'influence de la composition de l'électrode de travail sur la mesure du potentiel pour de longues durées. En effet, une couche de corrosion peut apparaître à l'interface NASICON/électrode de travail qui est fonction du carbonate utilisé. Par exemple, Kida *et al.* [24, 26] avec un carbonate de lithium pur, ont identifié la phase Li_2ZrO_3 par diffraction de rayons X qui s'est par ailleurs avérée visible par image MEB. Dans le cas des mélanges de carbonate de lithium et de calcium, la phase CaZrO_3 a également pu être identifiée et serait à l'origine de l'abaissement de la température de fonctionnement des capteurs.

III. Autres types de capteurs

A. Les biélectrolytes

D'autres recherches ont été faites sur l'utilisation de biélectrolytes pour la détection de CO₂. Les travaux de Wang *et al.* [36] se sont orientés vers l'emploi de NASICON et d'alumine- β . La chaîne électrochimique dans ce cas est la suivante :



La réponse de leur capteur est alors fonction de la pression partielle de dioxyde de carbone mais aussi des activités de Na₂O et de Na₂CO₃.

$$\Delta E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Na}_2\text{O}) \times p(\text{CO}_2)}{a(\text{Na}_2\text{CO}_3) \times p^\circ}$$

Le capteur présente une réponse rapide, continue, stable et reproductible au cours des différents changements de pression. Aucun effet de la pression partielle d'oxygène n'a été noté. Cependant, il semble que des problèmes de diffusion surviennent à l'interface

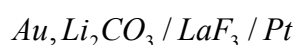
NASICON/Alumine- β provoquant la formation de ZrO₂ dans le NASICON. Ce phénomène a des conséquences sur la longévité des capteurs.

D'autres systèmes biélectrolytes ont été étudiés dans le passé. Imanaka *et al.* [37] ont proposé un capteur à base de ZrO₂-Y₂O₃ et de M₂(WO₄)₃ (M=Al, Sc) où la conduction se faisait par un cation trivalent. Les résultats ont montré des pentes expérimentales proches de la théorie et une réponse au CO₂ rapide, continue, reproductible et durable dans le temps. L'ajout d'interférents (O₂, NO_x, H₂O) n'a affecté en aucune manière la mesure du potentiel. Ce type de capteurs n'a pas encore été testé en mode planaire.

B. Les « exotiques »

Comme nous l'avons vu, les capteurs potentiométriques à CO₂ utilisent le plus souvent des conducteurs ioniques solides (NASICON et alumine- β) mais des travaux ont souligné la possibilité de travailler avec d'autres types de conducteurs solides. Dans ce cas les phénomènes d'équilibre aux interfaces ne sont pas toujours très clairs.

On peut par exemple citer l'emploi de LaF₃ (conducteur par l'ion F⁻) par Miura *et al.* [10]. La cellule testée dans un système deux atmosphères est alors la suivante :



Les résultats obtenus ont donné des pentes très proches des valeurs théoriques dans une gamme de 10⁻⁴ à 10⁻³ bar pour une température de 400° à 450°C. Dans ce cas, les équilibres à chaque interface ont été passés sous silence par les auteurs. Mais il est intéressant de noter que ce capteur suit un comportement nernstien sans effet de la pression partielle d'oxygène.

Sadaoka *et al.* [38] ont proposé une cellule avec des électrolytes composites de K₂O-Sm₂O₃-nSiO₂ mais ces systèmes ont présenté une réponse électrique modifiée en fonction de l'humidité relative. Malgré cela, l'électrode de mesure à base de Na₂CO₃ donne des résultats corrects dans la gamme 10⁻⁴ à 10⁻³ bar de CO₂.

Plus récemment, Shimamoto *et al.* [39, 40] se sont intéressés à un nouvel électrolyte Na₂O-Al₂O₃-4SiO₂ à base de carbonates et d'un électrolyte solide conducteur Na⁺. Deux études ont été menées en utilisant une électrode de travail constituée soit de carbonates de lithium soit de carbonate de sodium. La combinaison entre cet électrolyte et YSZ est supposée fixer l'activité de Na₂O à cette interface. Cette étude a abouti à des résultats satisfaisants en terme de capteur mais a montré une réactivité entre les matériaux. En effet, le carbonate de lithium (basique) réagit avec SiO₂ (acide) pour donner différents composés (Li₂Si₃O₇,

Li₂SiO₃, Li₄SiO₄...). De plus, la mise en forme des couches de carbonates semble intervenir sur la mesure du potentiel quand le capteur est soumis à des tests cycliques.

Pour résumer l'ensemble des propositions de capteurs et leurs caractéristiques, le tableau I-1 rend compte des différents capteurs qui ont pu être étudiés durant ces dernières années.

Tableau I-1 : Récapitulatif des études sur les capteurs potentiométriques

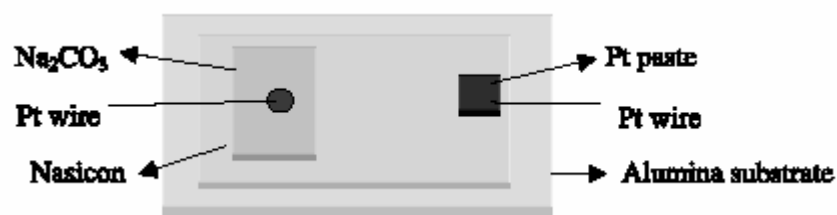
Electrolyte	Electrode de Référence	Electrode de Travail	Pression (ppm)	T° (°C)	Référence
K ₂ CO ₃ (K ⁺)	Pt, CO ₂ ', O ₂ '	Pt, CO ₂ , O ₂	50-1000	450-650	Gauthier <i>et al.</i> (1977) [2]
β-al ₂ O ₃ (Na ⁺)	Pt ou Ag	Ag, M ₂ CO ₃ , M= Li, Na, K, Cs	4.10 ³ - 5.10 ⁵	500	Ogata <i>et al.</i> (1986) [3]
β-al ₂ O ₃ (Na ⁺)	NaZrO ₃ , ZrO ₂	Pt, Na ₂ CO ₃ , CO ₂ , O ₂			Maier <i>et al.</i> (1986) [33]
Nasicon (Na ⁺)	Pt, O ₂ Pt, YSZ, O ₂ Pt, Cu/CuO, O ₂ P(O ₂)= 10 ⁻⁴ Pa	Pt, Na ₂ CO ₃ , CO ₂ , O ₂	10 ³ -10 ⁵	320-730	Maruyama <i>et al.</i> (1987) [5]
Nasicon (Na ⁺)	Pt, O ₂ , CO ₂ '	Pt, Na ₂ CO ₃ , CO ₂ , O ₂ P(O ₂)= 10 ⁻⁴ Pa	10 ³ -10 ⁵	780-890	Saito <i>et al.</i> (1988) [6]
β-al ₂ O ₃ (Na ⁺)	Pt, Na	Pt, Na ₂ CO ₃ , CO ₂ , O ₂ P(O ₂)= 10 ⁻⁴ Pa	2.10 ³ - 8.10 ⁵	150	Liu <i>et al.</i> (1990) [30]
Nasicon (Na ⁺)	Pt, O ₂ '	Pt, Na ₂ CO ₃ /BaCO ₃ , CO ₂ , O ₂	4-4.10 ⁵	550	Yao <i>et al.</i> (1990) [13]
Nasicon (Na ⁺)	Pt, YSZ, O ₂	Au, Na ₂ CO ₃ , CO ₂ , O ₂	500- 2.10 ⁵	610	Watanabe <i>et al.</i> (1991)
Nasicon (Na ⁺)	Pt, O ₂ '	Pt, Li ₂ CO ₃ /MCO ₃ , CO ₂ , O ₂ M=Ca, Sr, Ba P(O ₂) = 10 ⁻²		350-500	Yao <i>et al.</i> (1992) [41]
Nasicon (Na ⁺)	Pt, O ₂ '	Pt, Na ₂ CO ₃ , CO ₂ , O ₂ Pt, NaOH, CO ₂ , O ₂ Pt, NaHCO ₃ , CO ₂ , O ₂			Sadaoka <i>et al.</i> (1992)
Nasicon (Na ⁺)	Pt, O ₂ ' P(O ₂)=0,21 atm	Pt, Na ₂ CO ₃ /MCO ₃ CO ₂ , O ₂ M= Ca, Sr, Ba P(O ₂)= 0,21 atm	4-4.10 ⁶	550	Miura <i>et al.</i> (1992) [14]
Nasicon (Na ⁺) Couche épaisse	Me, O ₂ Me=Pt, Au	Me, Na ₂ CO ₃ , CO ₂ , O ₂ Me=Pt, Au	1.10 ⁴ - 8.10 ⁴	560	Leonhard <i>et al.</i> (1993) [42]
Nasicon ou β-al ₂ O ₃ (Na ⁺)	Na _x CoO ₂ , Na _x NiO ₂ , O ₂	Pt, Na ₂ CO ₃ , CO ₂ , O ₂	100- 5.10 ⁵	450	Schettler <i>et al.</i> (1993) [31]
Nasicon (Na ⁺)	Pt, O ₂ ', Na ₂ O	Pt, Na ₂ CO ₃ , CO ₂ , O ₂	10-10 ⁵	370-520	Sadaoka <i>et al.</i> (1993) [43]

Nasicon (Na ⁺)	Na _x CoO ₂	SnO _{2-x} (dopé Sb, V)		30-80	Bredikhin <i>et al.</i> (1993)
LaF ₃ (F ⁻)	Pt, O ₂ '	Pt, Li ₂ CO ₃ , CO ₂ , O ₂			Miura <i>et al.</i> (1993) [10]
MgZr ₄ (PO ₄) ₅ (Mg ²⁺)	Pt, O ₂ '	Pt, Na ₂ CO ₃ , CO ₂ , O ₂	10 ³ -10 ⁶	400-500	Ikeda <i>et al.</i> (1994)
Nasicon ou β-al ₂ O ₃ (Na ⁺)	Na ₂ SnO ₃ , SnO ₂ Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ , TiO ₂	Au, Na ₂ CO ₃ , CO ₂ , O ₂	10 ³ -10 ⁵	500-750	Maier <i>et al.</i> (1994) [44]
LaF ₃ (F ⁻)	Pt, O ₂ '	Pt, Li ₂ CO ₃ , CO ₂ , O ₂	4-2.10 ³	400-450	Miura <i>et al.</i> (1995) [45]
MSZ (O ²⁻)	Pt, O ₂ '	Pt, Na ₂ CO ₃ , CO ₂ , O ₂			Miura <i>et al.</i> (1995) [46]
K ₂ O-Sm ₂ O ₃ -nSiO ₂ (K ⁺)	Pt, O ₂ '	Pt, Na ₂ CO ₃ , CO ₂ , O ₂	10 ² -10 ³	500-600	Sadaoka <i>et al.</i> (1995) [38]
Li ₂ CO ₃ , Li ₃ PO ₄ , Al ₂ O ₃ (Li ⁺)	Au, O ₂ , CO ₂ P(O ₂)= 0,21 atm P(CO ₂)= 10 ³ ppm	Au, O ₂ , CO ₂	10-10 ³	300-600	Narita <i>et al.</i> (1995) [47]
Nasicon (sol-gel) (Na ⁺)	Pt, O ₂ '	Pt, Na ₂ CO ₃ , CO ₂ , O ₂	3.10 ² - 5.10 ³	300-400	Lee <i>et al.</i> (1995) [20]
LiTi ₂ (PO ₄) ₃ +Li ₃ PO ₄ Bi ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ CeO ₂ -GdO ₂ ZrO ₂ -Ln ₂ O ₃ où Ln=Y, Sc	Pt, Li ₂ CO ₃ , O ₂	Au, Li ₂ CO ₃ /Li ₂ O, CO ₂ , O ₂	10 ² - 2.10 ⁴	650	Imanaka <i>et al.</i> (1995)
Nasicon (Na ⁺)	Au-Pd, O ₂	Pt, Na ₂ CO ₃ , CO ₂ , O ₂	100-10 ⁴	380-450	Kale <i>et al.</i> (1996) [48]
Nasicon (Na ⁺)	Pt, O ₂ '	Pt, Na ₂ CO ₃ /BaCO ₃ , CO ₂ , O ₂	5.10 ³ - 10 ⁵	420-560	Lang <i>et al.</i> (1996)
Nasicon (Na ⁺)	Pt, O ₂ Pt, O ₂ Pt, O ₂	Au, Na ₂ CO ₃ , CO ₂ , O ₂ Au, CO ₂ , O ₂ Na ₂ CO ₃ , Au, CO ₂ , O ₂	200- 2.10 ³	270-550	Yamazoe <i>et al.</i> (1996) [49]
Li ₂ CO ₃ , Li ₃ PO ₄ , Al ₂ O ₃ (Li ⁺)	Pt, LiCoO ₂ -Co ₃ O ₄	Au, CO ₂ , O ₂	40-100	300-400	Zhang <i>et al.</i> (1997) [50]
YSZ (O ²⁻)	Pt, CO ₂ , O ₂	Au, CO ₂ , O ₂ , Me ₂ CO ₃ Me= Li, Na, K)	2.10 ² - 2.10 ³	300-800	Näfe (1997) [51]
Na ₂ CO ₃ -BaCO ₃ - Y ₂ O ₃ (O ²⁻)	M', CO ₂ ', O ₂ ' M'= Au, Pt, Pd	M, CO ₂ , O ₂ M= Au, Pt, Pd	10-10 ⁴	300-750	Dubbe <i>et al.</i> (1997) [12]
Nasicon (Na ⁺)	Pt, O ₂	Au, Li ₂ CO ₃ /CaCO ₃ , CO ₂ , O ₂	300- 3.10 ³	390	Futata <i>et al.</i> (1998) [23]
Nasicon (Na ⁺)	Pt, O ₂	Au, Li ₂ CO ₃ /CaCO ₃ , CO ₂ , O ₂	100- 2.10 ³	350-500	Shimano <i>et al.</i> (1998) [22]
Li ₂ CO ₃ -MgO (Li ⁺)	Au, LiMn ₂ O ₄	Au, CO ₂ , O ₂	7.10 ³ - 4.10 ⁵	300-400	Salam <i>et al.</i> (1999) [52]
Na ₂ CO ₃ -LiNbO ₃	Na ₂ ZrO ₃ , ZrO ₂	Au, CO ₂ , O ₂	10 ³ -910 ³	450	Singh <i>et al.</i> (1999) [53]
Sr-Al ₂ O ₃ -β	Pt, O ₂ P(O ₂)= 0,1 atm	Pt, SrCO ₃ , CO ₂ , O ₂	10 ⁵ -10 ⁶	800-1100	He <i>et al.</i> (1999) [54]

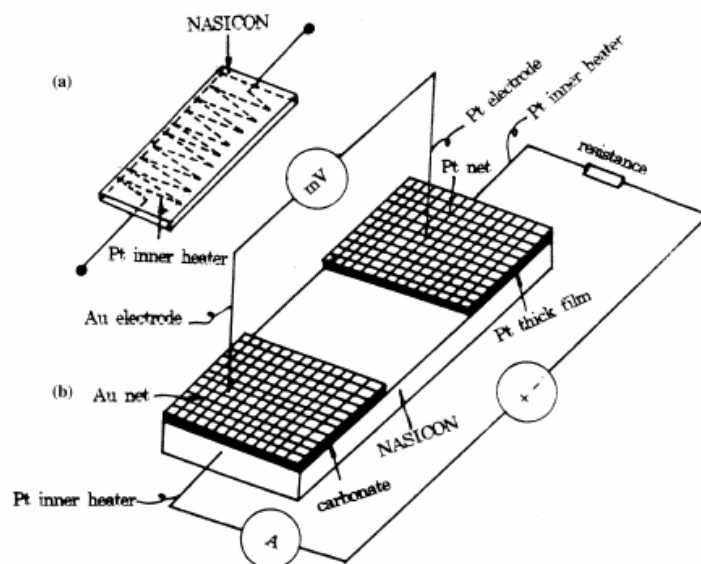
Nasicon (Na ⁺)	NdCoO ₃ -LaPbCoO ₃ P(O ₂)= 0,21 atm	LaBaCoO ₃ -NbCoO ₃	10 ² -10 ³	100-400	Shimizu <i>et al.</i> (2000) [55]
Nasicon (Na ⁺)	Au, O ₂	Au, Na ₂ CO ₃ , CO ₂ , O ₂	10-1.10 ⁴	470	Traversa <i>et al.</i> (2000) [56]
β-al ₂ O ₃ (Na ⁺)	Pt, YSZ, O ₂	Au, Na ₂ CO ₃ , CO ₂ , O ₂	18-8.10 ⁵	400-600	Näfe <i>et al.</i> (2000) [57]
Nasicon (Na ⁺)	Pt, O ₂	Au, Li ₂ CO ₃ /CaCO ₃ , CO ₂ , O ₂	100-2.10 ³	270-500	Kida <i>et al.</i> (2001) [25]
M ₂ (WO ₄) ₃ (M ³⁺) M= Al, Sc	Pt, YSZ, O ₂	Pt, Li ₂ CO ₃ , CO ₂ , O ₂	200-5.10 ⁴	300-600	Imanaka <i>et al.</i> (2001) [58]
Sr-Al ₂ O ₃ -β	Pt, O ₂	Pt, SrCO ₃ , CO ₂ , O ₂	10 ⁵ -10 ⁶	600-1200	Goto <i>et al.</i> (2003) [59]
Nasicon (Na ⁺)	Au, O ₂ Bi ₂ Cu _{0,1} V _{0,9} O _{5,35} , O ₂	Au, Li ₂ CO ₃ /BaCO ₃ , CO ₂ , O ₂ Au, Li ₂ CO ₃ /BaCO ₃ , CO ₂ , O ₂	100-2.10 ³	400-500	Miyachi <i>et al.</i> (2003) [60]
Nasicon (Na ⁺)	Pt, Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ /TiO ₂ Pt, Na ₂ Ti ₃ O ₇ /Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	Pt, Li ₂ CO ₃ /BaCO ₃ , CO ₂ , O ₂	10 ⁴ -10 ⁵	300-500	Pasierb <i>et al.</i> (2003) [27]
Nasicon (Na ⁺)	LSM, Na ₂ Ti ₃ O ₇ /Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	Au, Na ₂ CO ₃ /BaCO ₃ , CO ₂ , O ₂ Au, Na ₂ CO ₃ /SrCO ₃ , CO ₂ , O ₂	10-10 ⁶	150-500	Ramirez <i>et al.</i> (2003) [61]
Nasicon (Na ⁺) + β-al ₂ O ₃ (Na ⁺)	Pt, O ₂	Pt, Na ₂ CO ₃ , CO ₂ , O ₂	10-10 ⁴	490-590	Wang <i>et al.</i> (2003) [62]
Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -4SiO ₂	Pt, YSZ, O ₂	Pt, Li ₂ CO ₃ , CO ₂ , O ₂ Pt, Na ₂ CO ₃ , CO ₂ , O ₂	10-10 ⁴	460	Shimamoto <i>et al.</i> (2004) [40]
Nasicon (Na ⁺)	LSM, Na ₂ Ti ₃ O ₇ /Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	Au, Na ₂ CO ₃ /BaCO ₃ , CO ₂ , O ₂	100-10 ⁶	300-700	Baliteau <i>et al.</i> (2005) [63]
Lisicon (Li ⁺)	Pt, O ₂	Pt, Li ₂ CO ₃ , CO ₂ , O ₂	10-10 ⁶	500-550	Ménil <i>et al.</i> (2005) [64]

C. Les configurations coplanaires

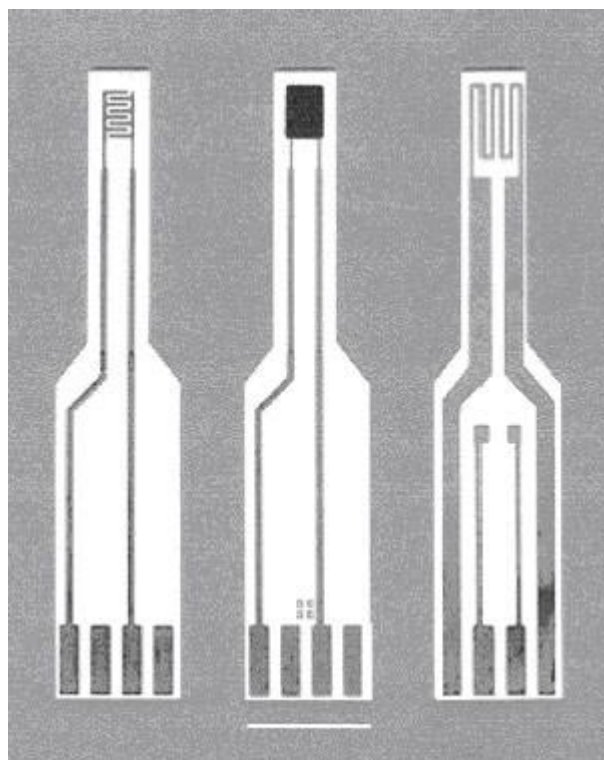
Les industriels attendent des capteurs présentant de bonnes caractéristiques pour la détection du CO₂ mais aussi un coût de fabrication faible. Les capteurs les plus prometteurs peuvent être les capteurs potentiométriques « ouverts tout solide » coplanaires. En effet, les électrodes sont déposées en regard l'une de l'autre sur des couches plus ou moins épaisses d'électrolytes (figure I-4). La réponse des capteurs devrait alors donner une quantification de la pression partielle de CO₂ dans un milieu, indépendamment de la pression partielle de O₂.



Wang *et al.* [62]



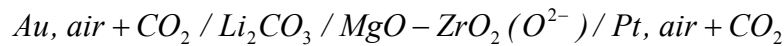
Qiu *et al.* [65]



Lee *et al.* [66]

Figure I-4 : Schéma de capteurs planaires proposées dans la littérature

Malheureusement, les systèmes sont sensibles à la pression partielle de CO₂ mais avec une dépendance à la pression partielle de O₂. Ces capteurs peuvent alors être utilisés dans des milieux pour lesquels la pression partielle de O₂ est constante. Par exemple, Miura *et al.* [45, 46] ont proposé un capteur planaire basé sur un électrolyte solide de zircone stabilisée (MSZ). La cellule représentant le système est :



Ce capteur présentait :

- une électrode de référence en platine Pt sensible à la pression partielle de O₂,
- un électrolyte solide par l'ion O²⁻,
- une électrode de travail en Li₂CO₃ sensible aux pressions partielles de O₂ et de CO₂.

La différence de potentiel peut être exprimée par l'équation suivante :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{O_2}^{travail}}{p_{O_2}^{référence}} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{CO_2}}{p^\circ} \right)$$

Pour que la chaîne électrochimique soit définie, les auteurs ont fait apparaître une couche de Li₂ZrO₃ à l'interface MSZ/Li₂CO₃. Dans cette hypothèse, Li₂ZrO₃ présente à la fois une conduction ionique par l'ion Li⁺ et l'ion O²⁻ (figure I-5).

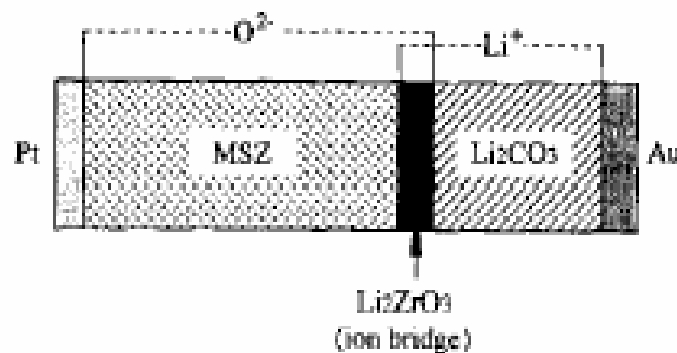


Figure I-5 : Chaîne électrochimique du capteur planaire basé sur Li₂ZrO₃ à l'interface [45]

Si la pression partielle de O₂ est maintenue homogène dans le milieu alors ce capteur planaire répond uniquement à la pression partielle de CO₂.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{CO_2}}{p^\circ} \right)$$

Ce système a donné des pentes proches de celles prédites par la théorie pour des températures comprises entre 500° et 650°C sans interférence avec la pression partielle de : O₂, NO, NO₂, H₂, H₂O.

Ramirez-Salgado *et al.* [61] ont repris les matériaux de l'électrode de référence (Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃) de Holzinger *et al.* [32, 35] pour la réalisation d'un capteur planaire. Ils ont remplacé l'or qui était ajouté aux titanates de sodium pour assurer le transfert électronique par une manganite de lanthane dopée au strontium, de formule La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃ (LSM). Le LSM est un conducteur électronique mais aussi un catalyseur de la réaction à oxygène.

Avec une électrode de travail Na₂CO₃-BaCO₃, les pentes obtenues sont éloignées de la théorie ce qui se traduit par un nombre d'électrons recalculé de 5 pour des températures allant de 200° à 300°C. Néanmoins, le capteur présente une réponse linéaire en fonction du logarithme de la pression partielle de CO₂ ($10^{-3} < p(\text{CO}_2) < 10^{-1}$ bar).

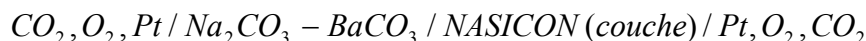
En prenant une électrode de travail Na₂CO₃-SrCO₃ mélangés à de l'or, les capteurs ont alors donné des pentes expérimentales proches des valeurs théoriques entre 200° et 500°C. Cependant, les auteurs ont remarqué une rupture de pente pour les pressions partielles les plus faibles, phénomène qu'ils ne peuvent pas identifier.

Kida *et al.* [25] ont proposé en 2001 un capteur basé sur un film de NASICON. L'électrode de travail était constituée d'un mélange de carbonates de lithium et de baryum alors que l'électrode de référence était du platine. Entre 450° et 600°C, les pentes expérimentales étaient proches de la théorie pour des pressions partielles de CO₂ comprises entre 10^{-4} et 2.10^{-3} bar. L'écart subsistant sur les pentes par rapport à la théorie est attribué à la faible densification du film de NASICON. Cependant, l'interférence de l'eau reste un problème sur le long terme pour ce type de capteurs malgré l'utilisation du carbonate de lithium.

En effet, Miyachi *et al.* [60] ont développé un capteur similaire au précédent mais avec une électrode de référence en or. Les résultats sont comparables à ceux de Kida *et al.* [25] pour des gaz sec. Sous humidité, ils ont trouvé deux comportements pour le capteur : entre 400° et 500°C, le capteur est nernstien ($n = 2$) et aucune interférence n'est visible. Au-delà de 500°C, la réponse est linéaire mais avec des pentes qui diffèrent des valeurs théoriques. Les auteurs ont suggéré qu'une insertion de Li₂CO₃ entre l'électrode d'or et le film de NASICON pourrait être l'explication à ce phénomène. Pour remédier à ces problèmes, les mêmes auteurs (Miyachi *et al.*) [60] ont envisagé une électrode de référence BiCuVO_x. Malheureusement, ils ont rencontré, là aussi, des problèmes en travaillant sous humidité. L'effet de la vapeur d'eau se traduit par une modification des pentes expérimentales. De plus, la réponse du capteur varie avec le taux d'humidité relative. A 450°C et pour une pression partielle de CO₂ égale à

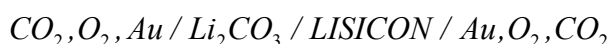
10⁻⁴ bar, le potentiel augmente régulièrement de 7,5 mV entre 10% et 80% d'humidité relative.

Dans une étude récente de Wang *et al.* [62] sur un capteur planaire décrit par la chaîne électrochimique :



, un comportement nernstien a été observé pour des températures allant de 400° à 600°C et une gamme de pressions partielles de CO₂ de 6.10⁻⁶ à 1 bar. Cependant, un test de reproductibilité dans les mêmes conditions expérimentales (T = 590°C et p(O₂) = 0,21 bar) aboutit à une légère différence sur la pente et sur les potentiels standards des trois capteurs. Ce résultat confirme leur explication faite pour des capteurs tubulaires [67] concernant la nécessité d'un étalonnage de chaque capteur avant une utilisation pratique. En effet, la dissolution de Na₂O présent dans Na₂CO₃ pourrait se produire dans le NASICON. Na₂O proviendrait de la décomposition de Na₂CO₃ à l'interface électrode de travail/NASICON. Ce phénomène serait une explication à la différence entre les capteurs.

Un facteur souvent étudié dans l'élaboration des capteurs planaires est l'influence de l'épaisseur des couches des électrodes. Peu de travaux ont traité d'autres facteurs importants comme la forme et les surfaces des électrodes. Récemment, Ould Daddah [68] et Ménil *et al.* [64, 69] ont constaté diverses influences des paramètres géométriques sur la réponse de capteurs planaires à base de LISICON pour la détection du CO₂. Ces capteurs sont décrits par la chaîne électrochimique suivante :



Les capteurs sont réalisés par sérigraphie de l'électrolyte solide sur un substrat d'alumine puis des électrodes de travail et de référence (figure I-6).

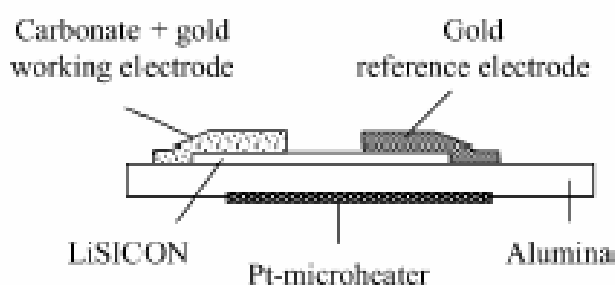


Figure I-6 : Schéma d'un capteur planaire réalisé par sérigraphie

Ould Daddah [68] et Ménil *et al.* [64, 69] se sont intéressés à l'influence de différents paramètres géométriques sur la réponse des capteurs.

- Influence de l'épaisseur du LISICON et de l'électrode de travail

La réponse des capteurs n'est pas modifiée si l'on fait varier l'épaisseur de l'électrolyte solide entre 20 et 60 μm . Cependant, une variation de l'épaisseur de l'électrode de travail aboutit à une dépendance de la réponse des capteurs en fonction cette variation. Il apparaît que plus la couche est fine plus la réponse des capteurs semble rapide.

- Influence de la géométrie des électrodes

Les auteurs ont joué sur la forme, la taille, la symétrie et l'agencement des électrodes pour différents capteurs. Quelques tendances significatives ont été dégagées dans ce travail. Premièrement, la qualité de la réponse est accrue par un faible espacement (0,25 mm) entre les électrodes. Deuxièmement, en gardant ce même espacement, il semble que la réponse soit améliorée par la longueur en regard des électrodes. Dans ce cas, la largeur de l'électrode n'apparaît pas comme un facteur primordial. Finalement, quand la surface de l'électrode de référence est plus petite que celle de l'électrode de travail, un effet négatif est observé sur la stabilité de la ligne de base et sur l'amplitude du signal. L'inverse ne semble pas aboutir à la même influence.

IV. Conclusion

Ces rappels bibliographiques nous montrent l'étendue des recherches déjà effectuées sur les capteurs potentiométriques. Le développement de capteurs potentiométriques « ouverts » tout solide semble le plus prometteur.

Les électrodes sensibles à base de carbonate de sodium présente l'avantage d'une importante conductivité à haute température et de réagir avec le dioxyde de carbone indépendamment de la pression partielle d'oxygène. Ces aspects certes connus ne sont jamais vérifiés dans la réalisation d'une électrode sensible.

Les mélanges d'oxydes permettent l'élaboration d'une électrode de référence sensible à la pression partielle d'oxygène pour les capteurs « ouverts ». Cependant, l'influence de la composition de ces électrodes n'a pas encore fait l'objet d'une étude approfondie.

Les études physiques et électriques des matériaux de nos capteurs potentiométriques « ouverts » à CO₂ permettront d'optimiser les paramètres de travail et les performances de chaque composant (électrode de travail, électrode de référence et électrolyte). Cela nous amènera à proposer des capteurs planaires.

Références bibliographiques

- [1] J. W. Severinghaus, M. Stafford, A. F. Bradley, "Electrodes for blood pO₂ and pCO₂ determination", *J. Appl. Physiol.*, 13, (1958), 515-520.
- [2] M. Gauthier, A. Chamberland, "Solid-state detectors for the potentiometric determination of gaseous oxide", *J. Electrochem. Soc.*, 124, (1977), 1579-1583.
- [3] T. Ogata, S. Fujitsu, K. Koumoto, H. Yamagida, "CO₂ gas sensor using β -Al₂O₃ and metal carbonate", *J. Mater.Sci. Letters*, 5, (1986), 285-286.
- [4] T. Maruyama, X. Y. Ye, Y. Saito, "Electromotive force of a CO-CO₂ sensor in CO-CO₂-H₂-H₂O atmospheres and simultaneous determination of partial pressures of CO and CO₂", *Solid State Ionics*, 24, (1987), 281-287.
- [5] T. Maruyama, S. Sasaki, Y. Saito, "Potentiometric gas sensor for carbon dioxide using solid electrolytes", *Solid State Ionics*, 23, (1987), 107-112.
- [6] Y. Saito, T. Maruyama, "Recent developments of the sensors for carbon oxides using solid electrolytes", *Solid State Ionics*, 28-30, (1988), 1644-1647.
- [7] W. Weppner, "Solid-state electrochemical gas sensor", *Sensors and Actuators B*, 12, (1987), 107-119.
- [8] P. Fabry, E. Siebert, "Electrochemical sensors (chap. X)", *CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, CRC press, P.J. Gellings and H.M.J. Bouwmeester, (1997), 3/29-23/69.
- [9] J. Liu, W. Weppner, "θ-sensors: a new concept for advance solid state ionic gas sensors", *Appl. Phys. A*, 55, (1992), 255-257.
- [10] N. Miura, S. Yao, M. Sato, Y. Shimizu, S. Kuwata, N. Yamazoe, "Carbon dioxide sensor using combination of fluoride ion conductor and metal carbonate", *Chem. Lett.*, (1993), 1973-1976.

- [11] T. Maruyama, X. Ye, Y. Saito, "Electromotive force of the CO-CO₂-O₂ concentration cell using Na₂CO₃ as a solid electrolyte at low oxygen partial pressures", *Solid State Ionics*, 23, (1987), 113-117.
- [12] A. Dubbe, M. Wake, Y. Sadaoka, "Yttria/carbonate composite solid electrolytes for potentiometric CO₂ sensors", *Solid State Ionics*, 96, (1997), 201-208.
- [13] S. Yao, Y. Shimizu, N. Miura, Y. N., "Solid electrolyte carbon dioxide sensor using binary carbonate electrode", *Chem. Lett.*, 11, (1990), 2033-2036.
- [14] N. Miura, S. Yao, Y. Shimizu, N. Yamazoe, "Carbon dioxide sensor using sodium ion conductor and binary carbonate auxiliary electrode", *J. Electrochem. Soc.*, 139, (1992), 1384-1388.
- [15] N. Miura, S. Yao, Y. Shimizu, N. Yamazoe, "High-performance solid-electrolyte carbon dioxide sensor with a binary carbonate electrode", *Sensors and Actuators B*, 9, (1992), 165-170.
- [16] N. Imanaka, T. Kawasato, G. Adachi, "A carbon dioxide gas sensor probe based on a lithium ionic conductor", *Chem. Lett.*, (1990), 497-500.
- [17] N. Imanaka, T. Murata, T. Kawasato, G. Adachi, "The operating temperature lowering for CO₂ sensor using NASICON and Li-based binary carbonate electrode", *Chem. Lett.*, (1992), 103-106.
- [18] N. Imanaka, T. Murata, T. Kawasato, G.-y. Adachi, "CO₂ detection with lithium solid electrolyte sensors", *Sensors and Actuators B*, 13, (1993), 476-479.
- [19] S. Yao, Y. Shimizu, N. Miura, N. Yamazoe, "Solid electrolyte carbon dioxide sensor using sodium ionic conductor and lithium carbonate-based auxiliary electrode", *Appl. Phys. A*, 57, (1993), 25-29.

[20] D. D. Lee, S. D. Choi, K. W. Lee, "Carbon dioxide sensor using NASICON prepared by the sol-gel method", *Sensors and Actuators B*, 24-25, (1995), 607-609.

[21] S. Yao, S. Hosohara, Y. Shimizu, N. Miura, H. Futata, N. Yamazoe, "Solid electrolyte CO₂ sensor using NASICON and Li⁺-based binary carbonate electrode", *Chem. Lett.*, (1991), 2069-2072.

[22] K. Shimanoe, H. Kawate, N. Miura, N. Yamazoe, "Interface structure of CO₂ sensing devices using Li₂CO₃-CaCO₃/NASICON junction", *Chemical sensors*, (1998), 14.

[23] H. Futata, K. Ogino, "A study of heating-up characteristics of solid-electrolyte type CO₂ sensors", *Sensors and Actuators B*, 52, (1998), 112-118.

[24] T. Kida, H. Kawate, K. Shimanoe, N. Miura, N. Yamazoe, "Interfacial structure of NASICON-based sensor attached with Li₂CO₃-CaCO₃ auxiliary phase for detection of CO₂", *Solid State Ionics*, 136-137, (2000), 647-653.

[25] T. Kida, Y. Miyachi, K. Shimanoe, N. Yamazoe, "NASICON thick film-based CO₂ sensor prepared by a sol-gel method", *Sensors and Actuators B*, 80, (2001), 28-32.

[26] T. Kida, K. Shimanoe, N. Miura, N. Yamazoe, "Stability of NASICON-based CO₂ sensor under humid conditions at low temperature", *Sensors and Actuators B*, 75, (2001), 179-187.

[27] P. Pasierb, S. Komornicki, R. Gajerski, S. Kozinski, M. Rekas, "The performance and long-time stability of potentiometric CO₂ gas sensors based on the (Li-Ba)CO₃|NASICON|(Na-Ti-O) electrochemical cells", *Solid State Ionics*, 157, (2003), 357-363.

[28] P. Pasierb, S. Komornicki, S. Kozinski, R. Gajerski, M. Rekas, "Long-term stability of potentiometric CO₂ sensors based on Nasicon as a solid electrolyte", *Sensors and Actuators B*, 101, (2004), 47-56.

- [29] Y. Sadaoka, "Solid-state electrochemical CO₂ gas sensor using zircon-based sodium ionic conductors", *J. Mat. Sci.*, 28, (1993), 5783-5792.
- [30] J. Liu, W. Weppner, "Beta-alumina solid electrolytes for solid state electrochemical CO₂ gas sensors ", *Solid State Comm.*, 76, (1990), 311-313.
- [31] H. Schettler, J. Liu, H. R.A., "Investigation of solid sodium reference electrodes for solid-state electrochemical gas sensors", *Appl. Phys. A*, 57, (1993), 31-35.
- [32] M. Holzinger, J. Maier, W. Sitte, "Potentiometric detection of complex gases: Application to CO₂", *Solid State Ionics*, 94, (1997), 217-225.
- [33] J. Maier, U. Warhus, "Thermodynamic investigations of Na₂ZrO₃ by electrochemical means", *J. Chem. Thermodynamics*, 18, (1986), 309-316.
- [34] J. Maier, "Electrical sensing of complex gaseous species by making use of acid-base properties", *Solid State Ionics*, 62, (1993), 105-111.
- [35] M. Holzinger, J. Maier, W. Sitte, "Fast CO₂-selective potentiometric sensor with open reference electrode", *Solid State Ionics*, 86-88, (1996), 1055-1062.
- [36] L. Wang, R. V. Kumar, "A novel carbon dioxide gas sensor based on solid bielectrolyte", *Sensors and Actuators B*, 88, (2003), 292-299.
- [37] N. Imanaka, M. Kamikawa, S. Tamura, G. Adachi, "CO₂ sensor based on the combination of trivalent Sc³⁺ ion-conducting Sc₂(WO₄)₃ and O²⁻ ion conducting stabilized zirconia solid electrolytes", *Electrochemical and solid-state letters*, 2, (1999), 602-604.
- [38] Y. Sadaoka, S. Nakayama, Y. Sakai, M. Wake, "Preparation of K₂O---Sm₂O₃---nSiO₂-based solid-state electrolyte and its application to electrochemical CO₂ gas sensor", *Sensors and Actuators B*, 24, (1995), 282-286.

- [39] Y. Shimamoto, T. Okamoto, H. Aono, L. Montanaro, Y. Sadaoka, "Deterioration phenomena of electrochemical CO₂ sensor with Pt, Na₂CO₃/Na₂O-Al₂O₃-4SiO₂//YSZ/Pt structure", *Sensors and Actuators B*, 99, (2004), 141-148.
- [40] Y. Shimamoto, T. Okamoto, Y. Itagaki, H. Aono, Y. Sadaoka, "Performance and stability of potentiometric CO₂ gas sensor based on the Pt, Li₂CO₃/Na₂O-Al₂O₃-4SiO₂//YSZ/Pt electrochemical cell", *Sensors and Actuators B*, 99, (2004), 113-117.
- [41] S. Yao, Y. Shimizu, N. Miura, N. Yamazoe, "Solid electrolyte carbon dioxide sensor using sodium-ion conductor and Li₂CO₃-BaCO₃ electrode", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, (1992), L197-L199.
- [42] V. Leonhard, D. Fischer, H. Erdmann, M. Ilgenstein, H. Köppen, "Comparison of thin- and thick-film CO₂ sensors", *Sensors and Actuators B*, 13-14, (1993), 530-531.
- [43] Y. Sadaoka, Y. Sakai, T. Manabe, "Detection of CO₂ using a solid-state electrochemical sensor based on sodium ionic conductors", *Sensors and Actuators B*, 15, (1993), 166-170.
- [44] J. Maier, M. Holzinger, W. Sitte, "Fast potentiometric CO₂ sensors with open reference electrodes", *Solid State Ionics*, 74, (1994), 5-9.
- [45] N. Miura, Y. Yan, M. Sato, S. Yao, S. Nonaka, Y. Shimizu, N. Yamazoe, "Solid-state potentiometric CO₂ sensors using anion conductor and metal carbonate", *Sensors and Actuators B*, 24, (1995), 260-265.
- [46] N. Miura, Y. Yan, S. Nonaka, N. Yamazoe, "Sensing properties and mechanism of a planar carbon dioxide sensor using magnesia-stabilized zirconia and lithium carbonate auxiliary phase ", *J. Mater. Chem.*, 5, (1995), 1391-1394.
- [47] H. Narita, Z. Yi Can, J. Mizusaki, H. Tagawa, "Solid state CO₂ sensor using an electrolyte in the system Li₂CO₃-Li₃PO₄-Al₂O₃", *Solid State Ionics*, 79, (1995), 349-353.

- [48] G. M. Kale, A. J. Davidson, D. J. Fray, "Investigation into an improved design of CO₂ sensor", *Solid State Ionics*, 86-88, (1996), 1107-1110.
- [49] N. Yamazoe, S. Hosohara, T. Fukuda, K. Isono, N. Miura, "Gas sensing interfaces of solid electrolyte based carbon dioxide sensors attached with metal carbonate", *Sensors and Actuators B*, 34, (1996), 361-366.
- [50] Y. C. Zhang, H. Tagawa, S. Asakura, J. Mizusaki, H. Narita, "Solid-state electrochemical CO₂ sensor by coupling lithium ion conductor (Li₂CO₃-Li₃PO₄-Asl₂O₃) with oxide ion-electron mixed conductor (La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃)", *Solid State Ionics*, 100, (1997), 275-281.
- [51] H. Nāfe, "On the electrode reaction of the Au|CO₂, O₂, Me₂CO₃ (Me = Li, Na, K)| yttria-stabilized zirconia electrode", *J. Electrochem. Soc.*, 144, (1997), 915-922.
- [52] F. Salam, P. Birke, W. Weppner, "Solid-state CO₂ sensor with Li₂CO₃-MgO electrolyte and LiMn₂O₄ as solid reference electrode", *Electrochemical and solid-state letters*, 4, (1999), 201-204.
- [53] K. Singh, P. Ambekar, S. S. Bhoga, "An investigation of Na₂CO₃-ABO₃ (A=Li/K/Ba and B=Nb/Ti) heterogeneous solid electrolyte systems for electrochemical CO₂ gas sensor application", *Solid State Ionics*, 122, (1999), 191-196.
- [54] G. He, T. Goto, T. Narushima, Y. Iguchi, "Electrical conductivity of alkaline-earth metal β-aluminas and their application to a CO₂ gas sensor", *Solid State Ionics*, 121, (1999), 313-319.
- [55] Y. Shimizu, N. Yamashita, "Solid electrolyte CO₂ sensor using NASICON and perovskite-type oxide electrode", *Sensors and Actuators B*, 64, (2000), 102-106.
- [56] E. Traversa, H. Aono, Y. Sadaoka, L. Montanaro, "Electrical properties of sol-gel processed NASICON having new compositions", *Sensors and Actuators B*, 65, (2000), 204-208.

- [57] H. Näge, F. Aldinger, "CO₂ sensor based on a solid state oxygen concentration cell", *Sensors and Actuators B*, 69, (2000), 46-50.
- [58] N. Imanaka, N. Kamikawa, S. Tamura, G. Adachi, "Carbon dioxide gas sensor with multivalent cation conducting solid electrolytes", *Sensors and Actuators B*, 77, (2001), 301-306.
- [59] T. Goto, G. He, T. Narushima, Y. Iguchi, "Application of Sr β -alumina solid electrolyte to a CO₂ gas sensor", *Solid State Ionics*, 156, (2003), 329-336.
- [60] Y. Miyachi, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Yamazoe, "Fabrication of CO₂ sensor using NASICON thick film", *Sensors and Actuators B*, 93, (2003), 250-256.
- [61] J. Ramirez-Salgado, P. Fabry, "Study of CO₂ electrodes in open devices of potentiometric sensors", *Solid State Ionics*, 158, (2003), 297-308.
- [62] L. Wang, R. V. Kumar, "Thick film CO₂ sensors based on Nasicon solid electrolyte", *Solid State Ionics*, 158, (2003), 309-315.
- [63] S. Baliteau, A.-L. Sauvet, C. Lopez, P. Fabry, "Characterization of a NASICON based potentiometric CO₂ sensor", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, (2005), 2965-2968.
- [64] F. Ménil, B. Ould Daddah, P. Tardy, H. Debéda, C. Lucat, "Planar LiSICON-based potentiometric CO₂ sensors: influence of the working and reference electrodes relative size on the sensing properties ", *Sensors and Actuators B*, 107, (2005), 695-707.
- [65] F. Qiu, L. Sun, X. Li, M. Hirata, H. Suo, B. Xu, "Static characteristic of planar-type CO₂ sensor based on NASICON and with an inner-heater", *Sensors and Actuators B*, 45, (1997), 233-238.
- [66] M.-S. Lee, J.-U. Meyer, "A new process for fabricating CO₂-sensing layers based on BaTiO₃ and additives", *Sensors and Actuators B*, 68, (2000), 293-299.

[67] M. Alonso-Porta, R. V. Kumar, "Use of NASICON/Na₂CO₃ system for measuring CO₂", *Sensors and Actuators B*, 71, (2000), 173-178.

[68] B. Ould Daddah, "Capteurs potentiométriques de gaz carbonique réalisés en technologie microélectronique hybride "couche épaisse"", (2000), Thèse de l'Université Bordeaux I.

[69] F. Ménil, M. Susbielles, H. Debéda, C. Lucat, P. Tardy, "Evidence of a correlation between the non-linearity of chemical sensors and the asymmetry of their response and recovery curves", *Sensors and Actuators B*, 106, (2005), 407-423.

Chapitre II : Présentation de l'électrode de travail

Dans ce chapitre, nous nous attachons à présenter les matériaux utilisés pour l'élaboration de l'électrode de travail d'un capteur à CO₂. Les travaux antérieurs nous ont montré que le carbonate de sodium était le plus usité pour la réalisation de cette électrode qu'il fut utilisé pur ou en mélanges binaires. Pourquoi ce choix ? Quel est l'effet du carbonate de sodium sur le signal électrique du capteur ? Pour répondre à ces questions, nous nous appuyons sur la littérature et sur nos propres analyses concernant les propriétés électriques du carbonate de sodium par des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique pour lesquels on dispose de peu de données.

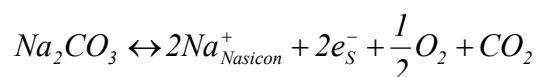
I. Généralités et bibliographie

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, un capteur de type « ouvert » nécessite une électrode de référence sensible uniquement à la pression partielle d'oxygène et une électrode de travail sensible à la fois à la pression partielle d'oxygène et à la pression partielle de dioxyde de carbone. Il en résulte que la réponse de ce système dépend uniquement de la pression partielle de dioxyde de carbone si la stoechiométrie de l'oxygène est équivalente à chaque électrode :

$$\Delta E = E_{\text{travail}} - E_{\text{référence}} = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \log \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^{\circ}} \right)$$

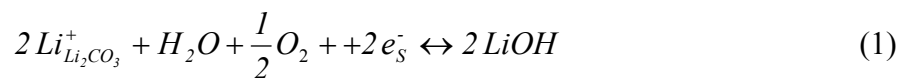
où E° représente le potentiel standard thermodynamique de l'équation totale du capteur, R la constante des gaz parfaits, T la température, F la constante de Faraday et p° la pression standard.

Il faut donc que l'électrode de travail soit en équilibre avec les gaz (CO₂ et O₂), qu'elle admette un transfert électronique et un transfert ionique par Na⁺. Le carbonate de sodium répond *a priori* à toutes ces attentes et peut donc être le composant d'une électrode de travail. En effet, l'activité de l'ion Na⁺ dans Na₂CO₃ est fixée par les pressions partielles de CO₂ et de O₂ [1] comme le montre l'équation suivante.

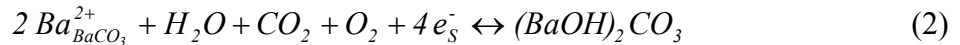


Si l'on regarde les travaux effectués sur les capteurs (*cf. tableau I-1*), le carbonate de sodium est le matériau le plus répandu pour la réalisation d'une électrode de travail dans ces capteurs.

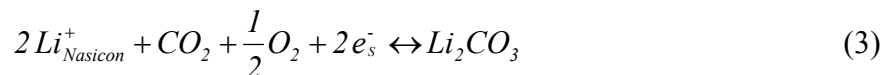
Ogata *et al.* [2] ont été les premiers à proposer des capteurs pour la détection du dioxyde de carbone à base d'alumine- β et de carbonates de différents métaux (Li, Na, Cs, K). Dans leur étude, le contact électrique sur l'électrode de mesure est en or, conducteur inerte sous oxygène. Tous ces capteurs présentent un comportement nernstien mais la réponse est modifiée par l'influence d'une pression partielle de vapeur d'eau $p(\text{H}_2\text{O})$ lorsque le carbonate est utilisé pur. Ceci se traduit par des pentes sous humidité qui diffèrent de celles obtenues sous air sec. Ce même constat a été fait pour des capteurs à base de NASICON [3-5]. Ces auteurs en ont cherché l'origine par l'utilisation de systèmes à deux atmosphères. Ils ont pu attribuer l'interférence de l'eau à une réaction sur le carbonate de sodium dans l'électrode de travail. Yao *et al.* [6] ont remarqué que pour un capteur à base de carbonate de sodium (Na_2CO_3), l'effet de la vapeur d'eau lui faisait perdre totalement sa sensibilité par rapport à CO_2 . On pourrait envisager des réactions entre le carbonate de sodium et l'eau. Par exemple, Pasierb *et al.* [7] ont envisagé des réactions entre le gaz, le carbonate de lithium (Li_2CO_3) et l'eau pour expliquer ce phénomène. Ils ont proposé ainsi :



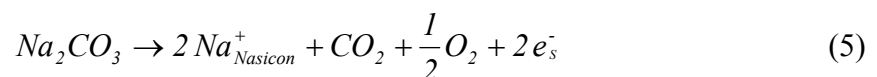
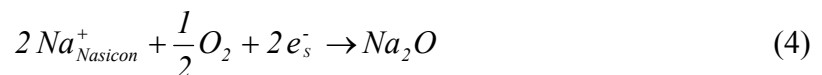
ou



Ces réactions pourraient apparaître simultanément avec l'équilibre attendu à l'électrode de travail.



Dans un autre esprit, Ramirez *et al.* [8] ont émis l'hypothèse d'un potentiel mixte à l'électrode de travail dans le cas de mélanges binaires à base de carbonate de sodium. Grâce à la spectroscopie d'impédance, ils ont suggéré que la réduction de l'oxygène sous forme d'oxyde Na_2O (4) apparaissait plus lente que l'oxydation du carbonate de sodium (5).



La figure II-1 montre que la surtension de la réduction est très forte (courbe b) entraînant un potentiel mixte proche de la valeur donnée par l'équation de Nernst correspondant à l'équilibre (4). Quand la pression partielle de CO_2 augmente, la valeur thermodynamique du potentiel obéit à la loi de Nernst (origine des courbes a_1 et a_2). La

surtension due au transfert électronique et à la diffusion des espèces électro-actives doit décroître lorsque la pression partielle de CO_2 augmente. La figure II-1 illustre le fait que la variation du potentiel mixte est sous-nernstienne.

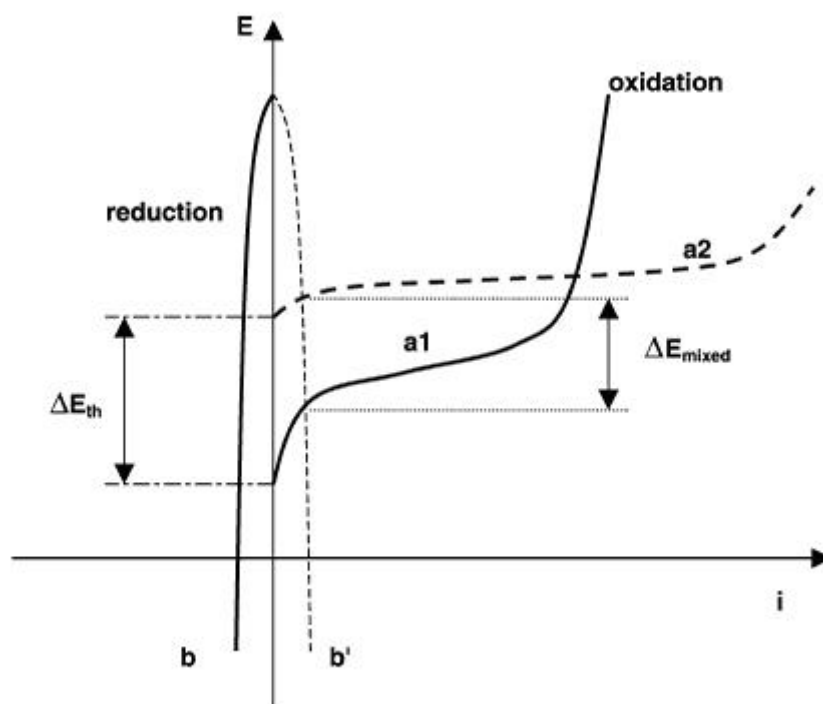


Figure II-1 : Illustration schématique d'une tension mixte pour deux pressions partielles de CO_2 . a_1 et a_2 correspondent à la réaction d'oxydation, b à la réaction de réduction à la même électrode et b' sa courbe symétrique tracée pour déterminer la tension mixte [8]

Les conclusions de différents auteurs sur l'interférence de l'eau sont similaires. Ils préconisent l'emploi d'un mélange binaire de carbonates Na_2CO_3 - MeCO_3 où Me peut être du calcium, baryum, strontium... On peut supposer qu'il existe une concurrence entre les réactions (2) et (4). Ceci entraînerait l'apparition d'une tension mixte pour laquelle la réaction la plus rapide imposerait sa réponse.

Par exemple, Yao *et al* [6] ont utilisé un mélange Na_2CO_3 - BaCO_3 dans ce but. Ils ont observé que l'ajout de carbonate de baryum ne supprimait pas totalement l'influence de la vapeur d'eau mais la réduisait nettement. Mais le plus surprenant réside dans l'amélioration des caractéristiques du capteur : le temps de réponse devient plus court et le signal électrique est beaucoup plus stable lors des changements de pression partielle de dioxyde de carbone.

Miura *et al.* [9, 10] ont développé le sujet afin de mieux comprendre le mécanisme intervenant pour des électrodes de travail composées de mélanges binaires. Il apparaît tout d'abord que l'eau affecte bien le signal électrique d'un capteur muni d'une électrode de mesure avec Na_2CO_3 pur. L'hypothèse émise est que le carbonate de sodium pourrait se

détériorer en hydroxyde de sodium NaOH ou en hydrogénocarbonate de sodium NaHCO₃ dans une atmosphère contenant de l'eau. Il apparaît ensuite, selon leurs résultats, que l'emploi d'un mélange binaire Na₂CO₃-BaCO₃ diminue effectivement l'interférence de l'eau tout en gardant un comportement nernstien pour le capteur. De plus, ils ont observé qu'à partir d'un certain taux de baryum dans le mélange, l'eau n'avait plus d'influence sur le potentiel électrique. La figure II-2 illustre bien ce phénomène et, d'après ces résultats, le taux en baryum se situe alors à environ 46% atomique, soit plus de 60% molaire.

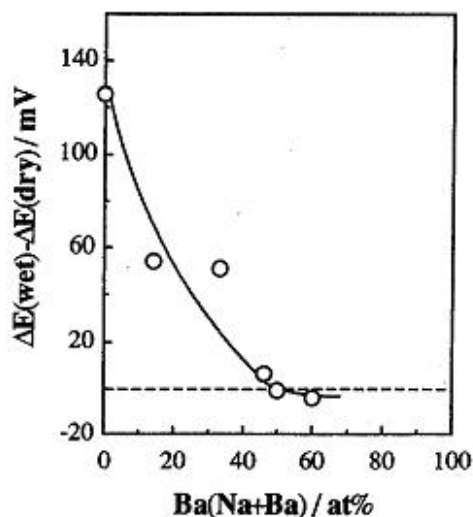


Figure II-2 : Effet de la vapeur d'eau ($2,7 \cdot 10^{-2}$ bar) sur le potentiel d'un capteur en fonction du taux de baryum dans le mélange binaire à 550°C sous 390 ppm de CO₂ [9, 10]

Finalement, d'autres mélanges binaires ont été testés par Miura *et al.* [9, 10] tels que Na₂CO₃-CaCO₃ et Na₂CO₃-SrCO₃. Qiu *et al.* [11] ont affirmé que le choix du mélange binaire est lié à l'affinité plus ou moins forte des carbonates par rapport à l'eau.

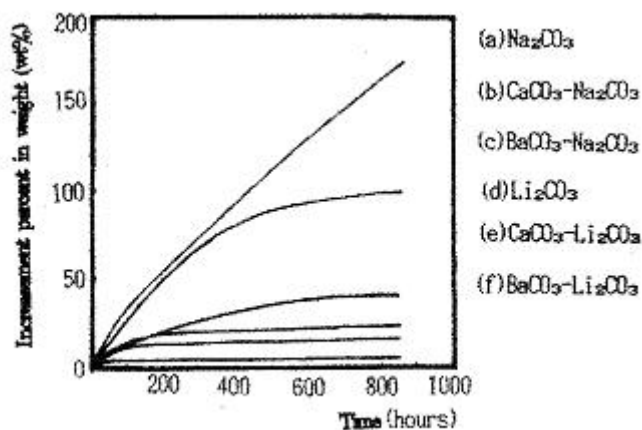
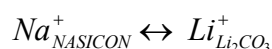


Figure II-3 : Variation de la masse de divers carbonates en fonction du temps d'exposition dans une atmosphère humide [11]

La figure II-3 confirme les résultats précédents. Le carbonate de sodium pur prend très facilement de l'eau. Les mélanges binaires présentent moins d'interférence avec l'eau que le carbonate de sodium pur. Cette figure ouvre une perspective de développement des capteurs avec l'utilisation de carbonates de lithium pour l'électrode de travail. Le lithium subit, en effet, moins de variation de masse que le meilleur des mélanges binaires à base de sodium.

Bien que le carbonate de lithium apparaisse comme le plus performant, nous ne l'avons pas retenu. En effet, utilisant un électrolyte conducteur par l'ion Na^+ (NASICON), il faudrait justifier l'équilibre stable entre l'électrolyte NASICON et l'électrode de travail Li_2CO_3 :



Cet équilibre pourrait se faire par interdiffusion des espèces entre les deux matériaux mais les activités pourraient évoluer au cours du temps. Cette justification n'a pas lieu d'être avec l'utilisation du carbonate de sodium qui est une phase clairement identifiée à l'interface. Dans la suite de notre étude, l'électrode de travail sera composée de carbonate de sodium pur, mais aussi de mélanges binaires comme $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$. Pour valider des matériaux en application capteur, il est important de connaître les propriétés électriques du carbonate de sodium afin de mieux comprendre le fonctionnement de cette électrode. En effet on peut s'attendre à une meilleure réponse lorsque la conductivité est élevée. Malheureusement, la caractérisation des mélanges binaires n'a pas pu être réalisée du fait du caractère polluant du baryum (pour le four) à haute température risquant d'aboutir à des résultats contestables.

II. Caractérisations

L'étude des propriétés électriques a été réalisée par des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique sur une cellule à deux électrodes symétriques, schématisée sur la figure II-4. Cette cellule élémentaire est placée dans une enceinte à atmosphère contrôlée, à l'intérieur d'un four régulé en température (de l'ambient jusqu'à 700°C).

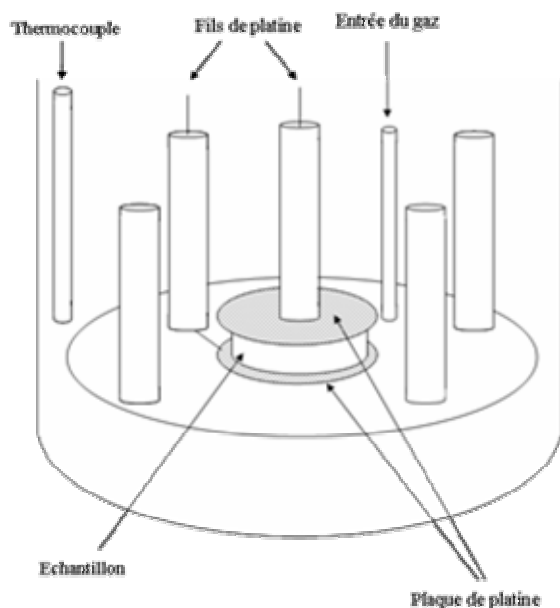


Figure II-4 : Schéma de la cellule de conductivité

Le dispositif utilisé pour ce travail est illustré par la figure II-5. Différents gaz peuvent servir mais notre étude se fera avec des gaz standards (Air synthétique et Argon).

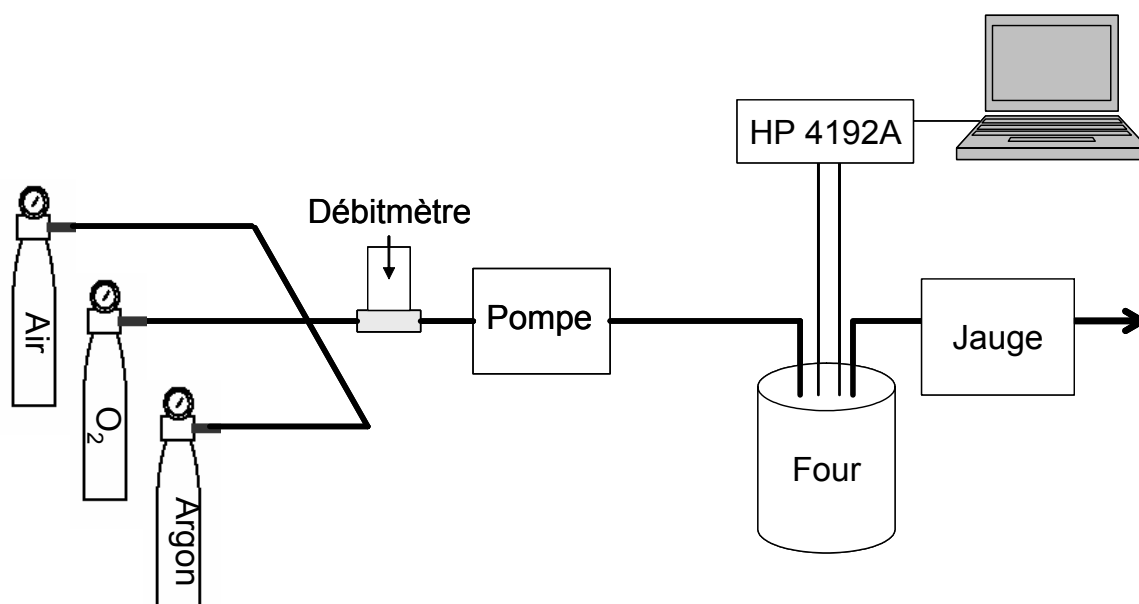


Figure II-5 : Dispositif de contrôle d'atmosphère pour les études de conductivité

Ce montage nous permet de contrôler la pression partielle d'oxygène grâce à un système pompe-jauge électrochimique fabriqué au LEPMI. Ce dispositif est réalisé à partir de tubes de zircone yttrée conductrice par l'ion oxyde O^{2-} à haute température et séparant deux

atmosphères. La jauge fonctionnant en capteur obéit à la loi de Nernst et permet de mesurer la pression partielle de O₂ d'une atmosphère gazeuse par rapport à une atmosphère de référence.

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p}{p_{Ref}} \right)$$

La pompe électrochimique fonctionnant en électrolyseur, le passage d'un courant permet d'enrichir ou d'appauvrir une atmosphère gazeuse en oxygène (application de la loi de Faraday).

A. Conductivité de Na₂CO₃

La technique dite du mode alternatif présente l'avantage d'isoler les phénomènes de polarisation aux électrodes en choisissant une gamme de fréquences de mesure adaptée. La séparation en fréquences des différentes contributions de l'électrolyte permet alors une caractérisation microstructurale des matériaux (influence de la porosité, étude de composites...) [12]. Dans cette étude, la spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée comme une technique de caractérisation électrique.

Pour mener une étude de conductivité sur un matériau de façon crédible, il faut pouvoir le mettre en forme et le densifier. Dans le cas du carbonate de sodium, peu d'articles nous renseignent sur son mode de conductivité. Il existe une gamme de températures proches de la fusion (environ 850°C) dans laquelle le carbonate de sodium devient mou. Ceci rendant très difficile la mise en forme d'une pastille. La mesure de la résistance électrique d'un échantillon permet d'accéder à la conductivité du matériau choisi. Ces mesures peuvent être réalisées selon un mode à signal alternatif ou un mode à signal continu.

Pour notre étude, nous avons pris une poudre commerciale de carbonate de sodium à 99,9% de pureté (Merck) que nous avons traitée à 150°C pendant plusieurs heures (environ 50 heures) afin de retirer le maximum d'eau. La mise en forme a ensuite été réalisée dans un moule par un pressage uniaxial à 1000 bar puis un pressage isostatique à 3000 bar.

La mesure du facteur géométrique de l'échantillon et sa pesée révèlent que la densité n'est pas en accord avec la théorie. Il est donc nécessaire de fritter la pastille à chaud et nous avons choisi pour cela une température de 750°C pendant plusieurs heures pour obtenir une densité d'au moins 90% de la densité théorique. En dessous de ce seuil les mesures de conductivité sont trop affectées par la porosité. Pour les mesures, des électrodes d'or sont déposées sur chaque face de la pastille par pulvérisation cathodique. Les mesures d'impédance peuvent être réalisées pour des températures allant jusqu'à 700°C et sous une

atmosphère d'argon ou d'air synthétique. Pour réaliser ce travail, nous avons utilisé un analyseur d'impédance Hewlett Packard 4192A LF[®], piloté par un ordinateur dont le programme a été mis au point au laboratoire par M. Lévy. La gamme de fréquences étudiée est comprise entre 13MHz et 5Hz. Pour chaque série de mesures, l'amplitude du signal alternatif d'entrée (20 ou 100 mV) a été modifiée afin de vérifier la linéarité du système.

Pour les basses températures, on observe un arc de cercle à haute fréquence (figure II-6).

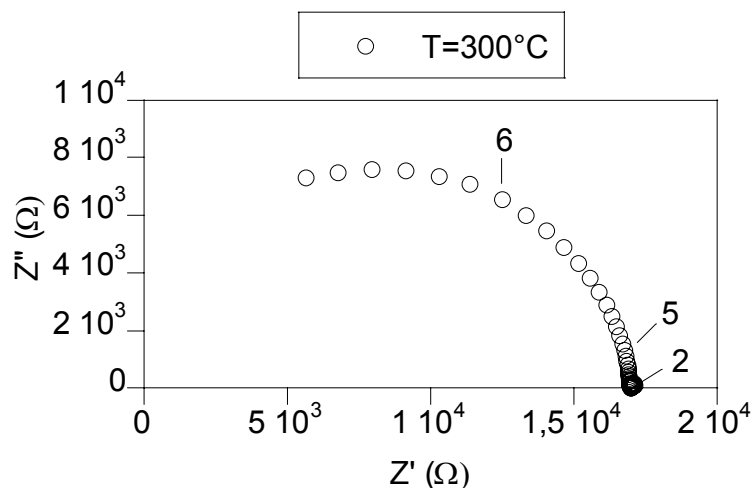


Figure II-6 : Spectre d'impédance de Na_2CO_3 à 300°C sous argon

Pour des températures supérieures à 400°C , seules apparaissent une partie de l'arc de cercle dans la gamme des hautes fréquences et une impédance de Warburg dans celle des fréquences plus basses (figure II-7). La résistance totale R_T est extraite du spectre d'impédance en prenant la valeur du point d'intersection de l'arc de cercle avec l'axe des abscisses.

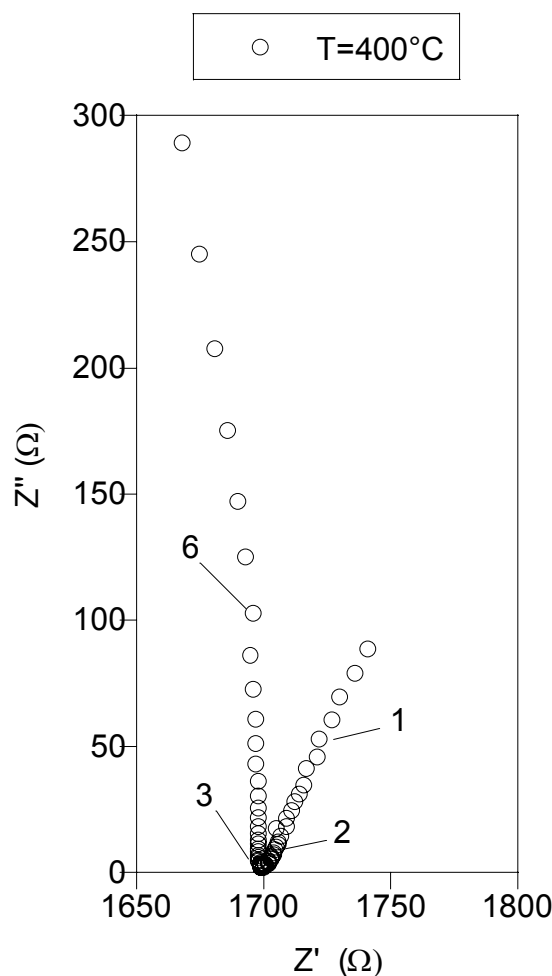


Figure II-7 : Spectre d'impédance de Na_2CO_3 à 400°C sous argon

Les spectres d'impédance sont modélisés à l'aide de logiciels commerciaux : Equivcrt[®] (Scribner) et Zview[®] (Boukamp). Ceux-ci donnent les valeurs de la résistance et de la capacité en utilisant un circuit équivalent de type R//C. Les valeurs numériques extraites des spectres d'impédance présentés dans la figure II-6 sont reportées dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Propriétés électriques de Na_2CO_3 à 300°C

Eléments électriques	Argon	Air
$R_{hf}(\Omega)$	16912	16685
$C_{hf}(F)$	$4,57 \cdot 10^{-12}$	$4,23 \cdot 10^{-12}$
$f_{hf}(\text{Hz})$	$2,06 \cdot 10^6$	$2,26 \cdot 10^6$
ϵ_r	8,15	7,51

Les valeurs des capacités sont caractéristiques d'un processus de transport de charges dans un matériau pour le facteur géométrique de l'échantillon (0,157 cm). La valeur de la résistance totale R_T englobe les contributions dues aux grains et aux joints de grains du carbonate de sodium. La valeur de la constante diélectrique relative (ϵ_r) du matériau est

calculée à partir de la fréquence au sommet du demi cercle ($RC\omega_c = 1$). Elle se situe entre 7 et 10 pour des températures comprises entre 250° et 400°C. Ces valeurs sont assez proches de celles trouvées par Ramirez-Salgado *et al.* [8, 13] à partir de couches épaisses de mélanges de carbonate de sodium et de carbonate de baryum ($10 < \epsilon_r < 20$).

La valeur de la conductivité correspondant à l'arc de cercle est calculée à partir de la résistance mesurée et du facteur géométrique de l'échantillon. Dans le cas d'une pastille d'épaisseur ℓ (cm), de surface S (cm²) et d'impédance totale R_T (Ω), la conductivité totale σ_T (S.cm⁻¹) est donnée par la relation :

$$\sigma_T = \frac{I}{R_T} \times \frac{\ell}{S}$$

La figure II-8 présente le diagramme d'Arrhenius de la conductivité totale σ_T du carbonate de sodium. De façon générale, en première approximation, le phénomène de conduction ionique est activé thermiquement et suit une loi du type :

$$\sigma_T = \sigma_0 \times \exp\left(\frac{-E_a}{k \times T}\right)$$

où σ_0 est une constante pré-exponentielle, E_a l'énergie d'activation du phénomène de conduction, k la constante de Boltzmann et T la température absolue. Cette équation est une approximation du modèle du saut activé.

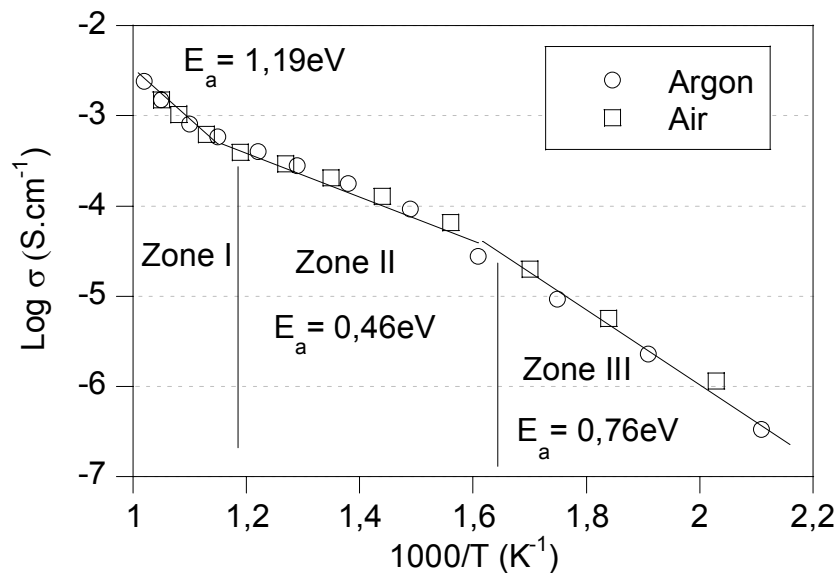
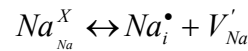


Figure II-8 : Conductivité de Na_2CO_3 sous argon (\circ) et sous air (\square) en fonction de la température

Sur cette figure, nous voyons que la conductivité ne semble pas dépendre de la pression partielle d'oxygène puisque les valeurs sont sensiblement les mêmes, sous air ou sous argon.

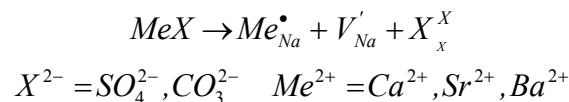
Par ailleurs, trois zones sont observables avec, pour chacune d'entre elles, une énergie d'activation différente.

- Zone I : pour les hautes températures (à partir de 640°C), la formation de défauts de Frenkel (désordre intrinsèque) est à l'origine de cette zone de conductivité en accord avec l'équation suivante [14] :



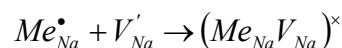
Dans cette gamme de température, qui est proche de la température de fusion, le carbonate a tendance à devenir mou. Les particules de sodium sont plus mobiles ce qui entraîne une augmentation de la conductivité. L'énergie d'activation calculée est de l'ordre de 1,2 eV entre 640° et 710°C. Les valeurs de conductivité sont élevées puisque de l'ordre de 10^{-2} - 10^{-3} S.cm⁻¹.

- Zone II : pour les moyennes températures (340° à 640°C), le désordre extrinsèque causé par les impuretés pourrait être à l'origine de cette zone de comportement [14].

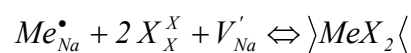


Une énergie d'activation de l'ordre de 0,45 eV est associée à ce phénomène de conduction. La conductivité du matériau varie de 10^{-3} à 10^{-4} S.cm⁻¹. On peut aussi penser que les défaut de Frenkel ne sont plus majoritaires et que seuls les défauts dus aux impuretés (avec formation de lacunes) interviennent dans ce domaine.

- Zone III : la région des plus basses températures (220° à 340°C) est gouvernée par la faible solubilité des ions multivalents ce qui conduit [14] :
 - soit à des associations (paires ou clusters)



- soit à des précipitations (surstructures).



Ce dernier comportement présente une énergie d'activation de l'ordre de 0,76 eV pour des conductivités allant de 10^{-4} à 10^{-6} S.cm⁻¹.

Malgré le peu de données bibliographiques sur les carbonates, ce résultat est en accord avec le travail de Brosda *et al.* [14] sur l'étude électrique des mélanges de carbonates à base de sodium (Na₂CO₃-BaCO₃, Na₂CO₃-SrCO₃). Nous obtenons la même courbe de conductivité

pour le carbonate de sodium pur dans laquelle se retrouvent les trois énergies d'activation (figure II-9).

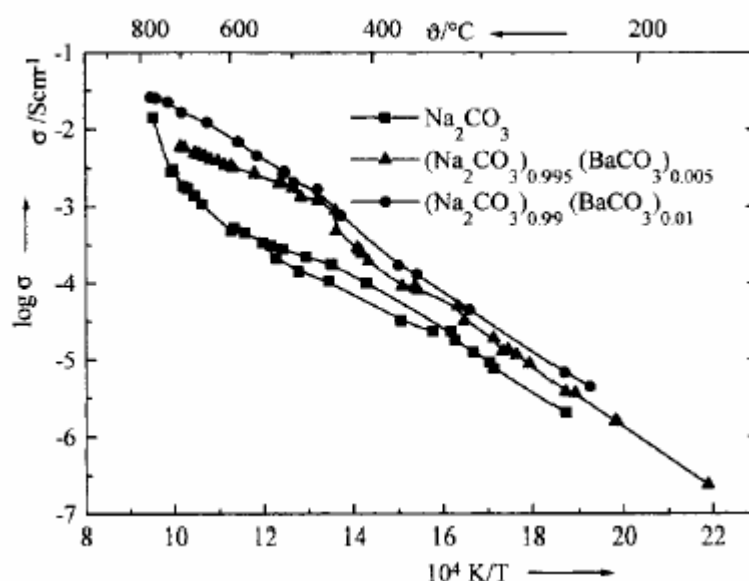


Figure II-9 : Conductivité des mélanges $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$ en fonction de la température [14]

Leur étude a été plus loin en montrant l'influence du dopage par le baryum. Dans ce cas, les ajouts de baryum conduisent à une légère amélioration de la conductivité. Les auteurs ont procédé à la même étude sur le composé $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SrCO}_3$. Ils ont également fait ressortir l'influence du dopage sur les énergies d'activation et sur la conductivité. La figure II-10 montre la présence d'un maximum en fonction du taux molaire de dopage (par Sr ou par Ba) dans le carbonate de sodium.

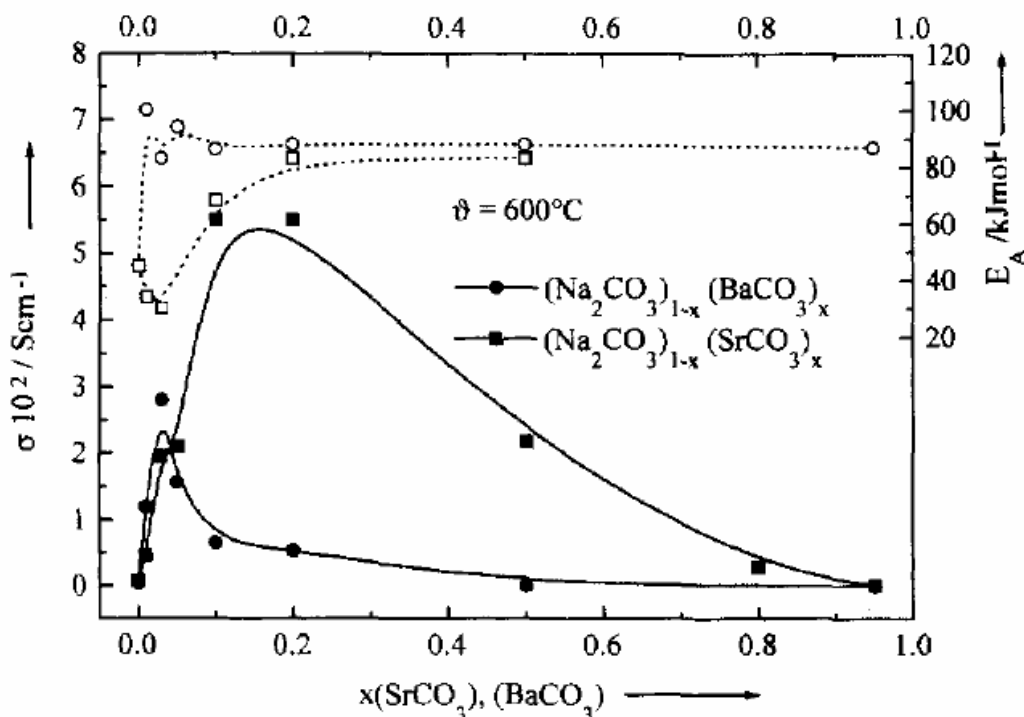


Figure II-10 : Evolution de la conductivité et de l'énergie d'activation en fonction du dopage en SrCO_3 ou en BaCO_3 à $T = 600^\circ\text{C}$ [14]

B. Influence de la pression partielle d'oxygène

Comme nous l'avons vu précédemment, l'atmosphère de travail (air ou argon) ne semble pas avoir d'influence sur la conductivité du carbonate de sodium pur. Néanmoins il faut contrôler qu'entre ces deux pressions partielles d'oxygène (0,2 bar pour l'air et 10^{-5} bar pour l'argon), il n'y a pas d'évolution de la conductivité. Nous nous sommes préoccupés de cet aspect en utilisant un système pompe-jauge électrochimique pour faire varier la pression partielle d'oxygène dans cet intervalle. Nous avons choisi de travailler avec trois températures (300° , 500° et 650°C) prises dans chacune des zones de conductivité du carbonate de sodium. La figure II-11 présente les résultats obtenus pour ces trois températures pour des pressions partielles d'oxygène comprises entre 10^{-5} et 10^{-1} bar.

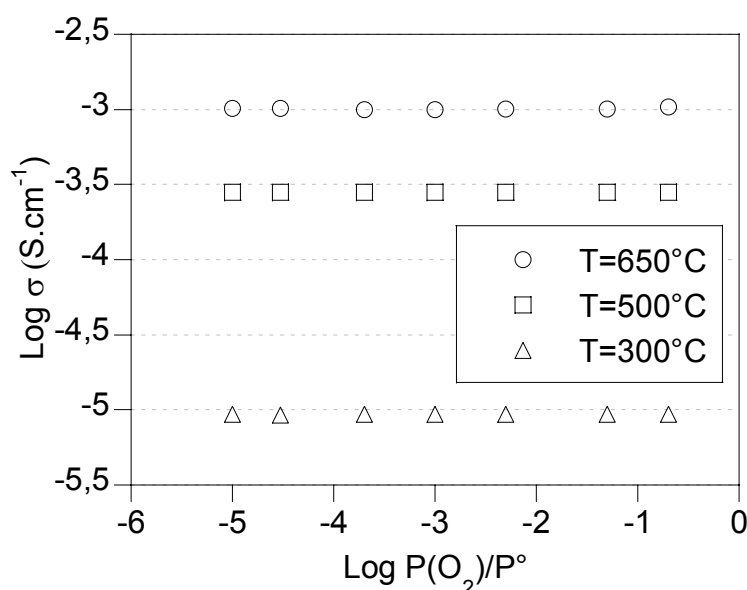


Figure II-11 : Influence de la pression partielle d'oxygène sur la conductivité de Na₂CO₃

On voit qu'aucune influence de la pression partielle d'oxygène n'est remarquable quelle que soit la température. Pour une température donnée, les spectres d'impédance sont similaires quelle que soit la pression partielle d'oxygène fixée. Il semble donc que l'oxygène n'intervienne pas dans le mécanisme de conduction de Na₂CO₃. Ces résultats confirment une conduction ionique par l'ion Na⁺, ce qui est le plus souvent énoncé dans la littérature [15].

Pour la réalisation de nos capteurs, nous avons choisi de travailler aussi bien avec du carbonate de sodium pur qu'avec des mélanges Na₂CO₃-BaCO₃ ayant pour composition en masse 3:1 (84% en mole de Na₂CO₃), 1:1 (64%) et 1:3 (37%). La première composition est celle qui s'approche du maximum de la conductivité pour un mélange Na₂CO₃-BaCO₃ (figure II-10). Ces compositions ont été choisies par rapport à leur conductivité en pensant que la réponse des capteurs est fonction de ce paramètre.

III. Conclusion

Le carbonate de sodium semble bien adapté comme matériau de base pour l'élaboration d'une électrode de travail. Cependant, son utilisation à l'état pur montre à une interférence avec l'humidité. L'emploi de mélanges binaires de Na₂CO₃ et de MeCO₃ (Me = Ba, Ca ou Sr) permet de résoudre ce problème.

Dans notre cas, nous avons choisi de réaliser des électrodes de travail à base de Na₂CO₃ (pur ou mélangé avec BaCO₃). L'étude des propriétés électriques de Na₂CO₃ (et plus particulièrement l'absence d'une dépendance à la pression partielle d'oxygène) suggère une

conduction ionique par l'ion Na^+ sans interférence avec l'oxygène. A haute température, le carbonate de sodium présente une conductivité élevée, signifiant une forte mobilité de l'ion Na^+ ou une augmentation de la concentration des porteurs de charge. Le caractère ionique, la forte mobilité et la forte concentration en espèces mobiles sont indispensables pour assurer la réversibilité de la chaîne électrochimique d'un capteur potentiométrique à base d'un électrolyte solide. En effet, une forte conduction par l'ion Na^+ permettra un échange rapide à l'interface électrolyte solide/électrode de travail. Nous n'avons pas retenu le mélange binaire Na_2CO_3 - SrCO_3 comme électrode de travail car Ramirez-Salgado [13] a observé un saut de potentiel inexplicable vers les basses pressions partielles de CO_2 .

Références bibliographiques

- [1] M. Holzinger, J. Maier, W. Sitte, "Potentiometric detection of complex gases: Application to CO₂", *Solid State Ionics*, 94, (1997), 217-225.
- [2] T. Ogata, S. Fujitsu, K. Koumoto, H. Yamagida, "CO₂ gas sensor using β -Al₂O₃ and metal carbonate", *J. Mater.Sci. Letters*, 5, (1986), 285-286.
- [3] T. Maruyama, S. Sasaki, Y. Saito, "Potentiometric gas sensor for carbon dioxide using solid electrolytes", *Solid State Ionics*, 23, (1987), 107-112.
- [4] T. Maruyama, X. Ye, Y. Saito, "Electromotive force of the CO-CO₂-O₂ concentration cell using Na₂CO₃ as a solid electrolyte at low oxygen partial pressures", *Solid State Ionics*, 23, (1987), 113-117.
- [5] Y. Saito, T. Maruyama, "Recent developments of the sensors for carbon oxides using solid electrolytes", *Solid State Ionics*, 28-30, (1988), 1644-1647.
- [6] S. Yao, Y. Shimizu, N. Miura, Y. N., "Solid electrolyte carbon dioxide sensor using binary carbonate electrode", *Chem. Lett.*, 11, (1990), 2033-2036.
- [7] P. Pasierb, S. Komornicki, R. Gajerski, S. Kozinski, M. Rekas, "The performance and long-time stability of potentiometric CO₂ gas sensors based on the (Li-Ba)CO₃|NASICON|(Na-Ti-O) electrochemical cells", *Solid State Ionics*, 157, (2003), 357-363.
- [8] J. Ramirez-Salgado, P. Fabry, "Study of CO₂ electrodes in open devices of potentiometric sensors", *Solid State Ionics*, 158, (2003), 297-308.
- [9] N. Miura, S. Yao, Y. Shimizu, N. Yamazoe, "Carbon dioxide sensor using sodium ion conductor and binary carbonate auxiliary electrode", *J. Electrochem. Soc.*, 139, (1992), 1384-1388.

- [10] N. Miura, S. Yao, Y. Shimizu, N. Yamazoe, "High-performance solid-electrolyte carbon dioxide sensor with a binary carbonate electrode", *Sensors and Actuators B*, 9, (1992), 165-170.
- [11] F. Qiu, L. Sun, X. Li, M. Hirata, H. Suo, B. Xu, "Static characteristic of planar-type CO₂ sensor based on NASICON and with an inner-heater", *Sensors and Actuators B*, 45, (1997), 233-238.
- [12] L. Dessemond, "Spectroscopie d'impédance des fissures dans la zircone cubique", (1992), Thèse INPG, Grenoble.
- [13] J. Ramirez-Salgado, "Contribution à l'étude des électrodes à gaz dans un capteur potentiométrique à CO₂ de deuxième espèce", (2001), Thèse UJF, Grenoble.
- [14] S. Brosda, H. J. M. Bouwmeester, U. Guth, "Electrical conductivity and thermal behavior of solid electrolytes based on alkali carbonates and sulfates", *Solid State Ionics*, 101-103, (1997), 1201-1205.
- [15] K. Singh, P. Ambekar, S. S. Bhoga, "An investigation of Na₂CO₃-ABO₃ (A=Li/K/Ba and B=Nb/Ti) heterogeneous solid electrolyte systems for electrochemical CO₂ gas sensor application", *Solid State Ionics*, 122, (1999), 191-196.

Chapitre III : L'électrolyte solide NASICON

I. Présentation du matériau

Le NASICON est l'acronyme de NAtrium Super Ionic CONductor. Il fait partie d'une gamme de céramiques conductrices ioniques par l'ion sodium. Synthétisé pour la première fois par Hong [1], le NASICON a pour formule chimique générale : $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$. Les études de Hong [1] et Goodenough [2] sur les batteries au sodium ont montré que les propriétés électriques les plus intéressantes étaient obtenues pour la composition $x = 2$. Dans ce cas, la conductivité est de l'ordre de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante.

Les avantages d'un tel matériau résident dans :

- sa faible impédance, ce qui a pour conséquence un bruit électrique minimisé dans les dispositifs potentiométriques,
- sa tenue mécanique : la membrane est dure et peut être facilement nettoyée,
- il peut être néanmoins mis en forme et travaillé par des outils en diamant,
- sa bonne tenue en milieu aqueux,
- sa synthèse réalisable par chimie douce, méthode de préparation *a priori* plus fiable au niveau du respect de la composition.

Par ailleurs, il faut signaler que sa structure cristallographique lui permet d'être sélectif à un élément chimique parmi d'autres. En effet, elle est formée d'un réseau de tétraèdres SiO_4 et PO_4 reliés aux sommets d'octaèdres de ZrO_6 , structure ionocovalente qui confère au matériau une conductivité ionique par le cation Na^+ (figure III-1) dans les tunnels à trois dimensions.

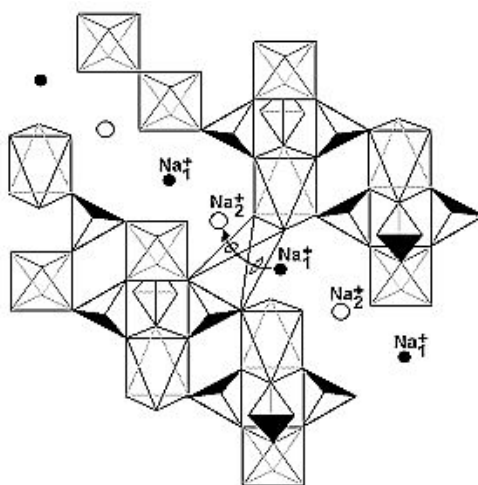


Figure III-1 : Structure cristallographique du NASICON

Le paramètre de composition x du matériau permet d'ajuster la taille de la maille ce qui entraîne des changements sur les propriétés physiques. La conduction ionique par l'ion sodium dépend de la structure de la maille qui permet une plus ou moins bonne circulation des ions dans ses canaux [3].

Sur la base de ces propriétés, le NASICON est utilisé dans diverses applications :

-les capteurs à ion : au LEPMI, le NASICON a été utilisé comme capteur à ion sodium pour mesurer la concentration en Na^+ en solution aqueuse [3], ou dans la salive afin de prévenir des caries [4], mais aussi pour détecter les signaux physiologiques à la surface de la peau [5].

-la dépollution : depuis peu, des études sont faites sur la transformation d'oxydes d'azote en diazote à l'aide d'une membrane de NASICON [6]. Le mécanisme fait aujourd'hui encore l'objet d'intenses recherches. Les premiers travaux sur ce processus NEMCA ou promotion électrochimique ont été publiés par Vayenas *et al.* [7].

-les capteurs à gaz : le NASICON est à la base de plusieurs capteurs chimiques à gaz et se positionne comme une alternative à l'emploi d'alumine- β . Ce matériau a permis de développer des capteurs « tout solide » pour la détection de différents polluants (SO_x , NO_x , CO_2 ...). C'est dans ce domaine que se positionnent nos investigations.

II. Rappel sur les procédés d'élaboration des poudres de NASICON

A. Les différentes méthodes de préparation

1. Le cobroyage des poudres

Le cobroyage des poudres est une méthode classique de synthèse des céramiques qui a été utilisée et décrite par plusieurs auteurs [1, 8, 9]. Cette synthèse consiste à préparer à haute température un NASICON de composition $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, avec le coefficient stœchiométrique x désiré, à partir de poudres de Na_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, ZrO_2 , SiO_2 ... Ces poudres peuvent être broyées pendant plusieurs heures soit à sec soit par attrition. Cette dernière méthode consiste à mettre en suspension les poudres dans un liquide inerte (eau, alcool, acétone...) avec des billes d'un matériau dur et peu polluant (alumine, zircone, nylon...) ; le broyage se fait par rotation. La poudre récupérée est ensuite calcinée entre 800° et 1000°C , afin d'éliminer les impuretés organiques. Un broyage supplémentaire est nécessaire. L'inconvénient de cette technique est qu'elle conduit à une taille de grains élevée entraînant des problèmes de densification lors de la préparation de pastilles. Pour pouvoir obtenir des densités de l'ordre de 90% de la valeur théorique, il faut alors fritter les

échantillons à plus de 1200°C [10], ce qui peut entraîner des pertes d'éléments volatils. Au final, le cobroyage des poudres est une technique simple mais qui ne permet pas de contrôler suffisamment la microstructure du NASICON (taille de grains, porosité, distribution des phases, composition).

2. La synthèse hydrothermale

Cette méthode décrite par Clearfield *et al.* [11] nécessite tout d'abord la préparation d'un pyrophosphate de zirconium (ZrP_2O_7) à partir de $\alpha\text{-ZrP}$ par chauffage à 1000°C. Un mélange d'une source de sodium (Na_4SiO_4 ou Na_2SiO_3 ou Na_2CO_3) à une source de zirconium (ZrP_2O_7) dans les proportions désirées permet l'élaboration d'un NASICON. Cette synthèse hydrothermale est réalisée dans une enceinte en Téflon sous une pression de 200 atmosphères et à une température de 300°C pendant 20 heures. La poudre ainsi obtenue doit être frittée à 1200°C sous air pendant plus de 15 heures (figure III-2). La densité obtenue par ce processus est de l'ordre de 95 % de la densité théorique. Elle présente le même inconvénient que la synthèse par cobroyage des poudres au niveau du contrôle de la composition.

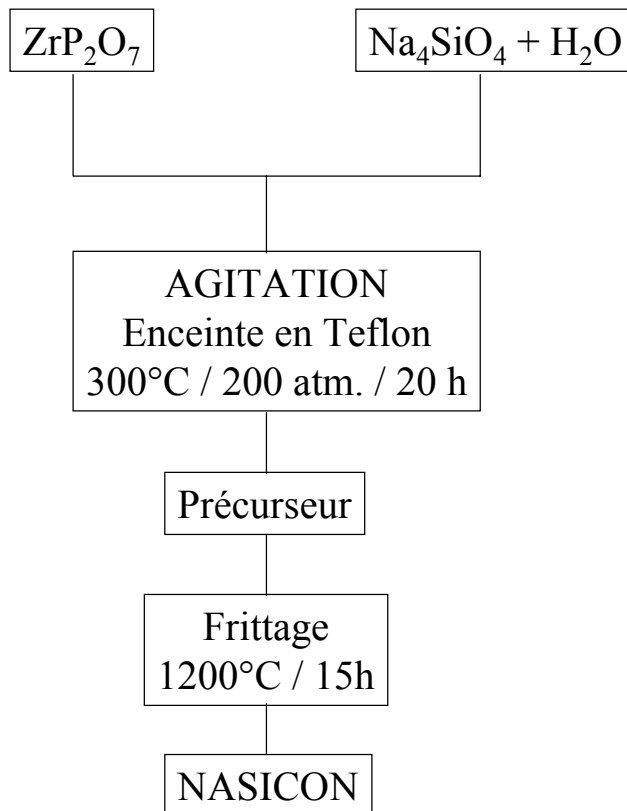


Figure III-2 : Diagramme de la synthèse hydrothermale du NASICON [11]

3. Le sol-gela) Généralités

Dans les années 1950, Roy [12] a proposé une nouvelle technique d'élaboration de poudres homogènes : le sol-gel. Elle n'a rencontré un grand succès qu'avec le développement des matériaux inorganiques aux propriétés diverses (ferroélectricité, piézoélectricité, superconductivité ionique...). Ce procédé permet de réaliser des céramiques frittées sous forme de film, de gel, de verre, de poudre ou de membrane poreuse [13,14]. Bien que présentant de nombreux avantages, le sol-gel reste cependant coûteux à cause de l'emploi de précurseurs spécifiques. Néanmoins, c'est un procédé d'élaboration à plus basse température, donc *a priori* avec un meilleur respect de la composition.

Cette technique est basée sur la transition d'une suspension colloïdale (le sol) en un gel ou en un précipité. Pour les céramiques, le sol est préparé à partir de deux sortes de précurseurs (minéraux ou organiques). Dans le cas des précurseurs minéraux, le sol est obtenu par formation d'oxydes ou d'hydroxydes lors des réactions d'hydrolyse/précipitation. Avec les précurseurs organiques, le sol est réalisé par les réactions d'hydrolyse et de condensation entre les différents alcoxydes, de formule $M(OR)_n$ où M est un métal et R un groupement alkyle, et un solvant (un alcool, le plus souvent). Le sol contient alors des particules en suspension et sa déstabilisation par les interactions de type Van der Waals conduit à la croissance et aux agglomérations des colloïdes, aboutissant à la formation d'un gel.

Dans le cas de l'utilisation des alcoxydes, il faut que les matières premières constituant le matériau soient susceptibles de donner lieu à la formation d'un sol ou d'un gel. Une étude de Colomban [15] donne les éléments chimiques pouvant être utilisés dans ces conditions (tableau III-1).

Tableau III-1 : Eléments utilisés dans les méthodes sol-gel sous forme d'alcoxydes [15] (les plus efficaces sont encadrés)

Li												B	C	N	O	F
Na	Mg		Ti		V	Cr	Fe	Co	Ni		Zn	Al	Si	P	S	
K	Ca		Zr		Nb					Pd	Cd		Ga	As		
	Sr	Y	Hf	Ta	W							In	Sn		Sb	
Cs	Ba	La	Ln							Au			Pb			
		Ac														

b) *Mécanisme*

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, l'hydrolyse et la condensation des précurseurs alcoxydes conduisent à la formation de particules. Livage *et al.* [16] ont décrit ces deux étapes chimiques en se basant sur des substitutions nucléophiles.

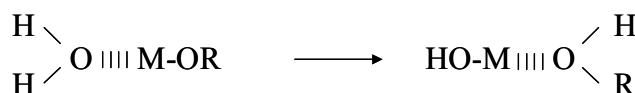
❖ L'hydrolyse :

La formation du sol se fait généralement en solution alcoolique afin de générer des groupements M-OH. Ces groupes réactifs sont formés en trois étapes et passent par des états intermédiaires.

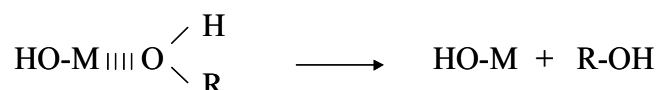
Etape 1 : Addition nucléophile d'une molécule d'eau sur l'atome métallique.



Etape 2 : Transfert intramoléculaire d'un proton de l'eau à l'oxygène du groupement OR.



Etape 3 : Formation d'un alcool à base du métal M.

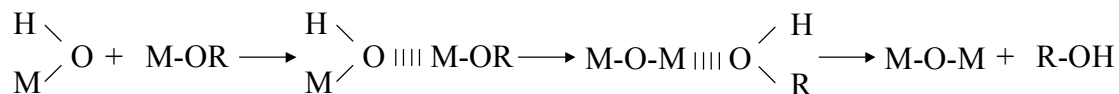


Plus le nombre de coordination du métal M est grand, plus la cinétique de réaction d'hydrolyse est rapide. En effet, lors de l'étape 1, l'énergie d'activation de l'addition nucléophile est d'autant plus faible que l'augmentation du nombre de coordination de M est facile. L'étape 2 révèle aussi un paramètre de cinétique : l'acidité du proton. Cette acidité influe sur la vitesse de transfert du proton vers le métal M.

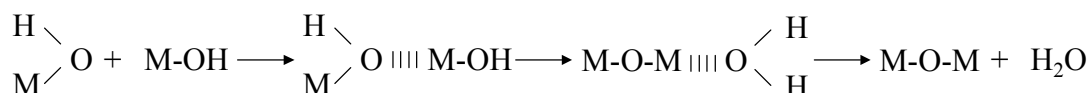
❖ La condensation :

Après la phase d'hydrolyse, un phénomène de condensation se produit par les groupes hydroxyles formés et la réaction se poursuit pour former des dimères puis des polymères organométalliques. Lors de cette réaction, des réactions compétitives, l'alcoxolation et l'oxolation, coexistent en fonction des conditions expérimentales.

L'alcoxolation consiste à former un groupement oxo (M-O-M) par l'élimination de l'alcool.



L'oxolation consiste à former un groupement oxo par l'élimination de l'eau.



Il existe une troisième réaction compétitive : l'olation. Celle-ci intervient si le métal M n'a pas atteint son nombre de coordination maximum dans l'alcoxyde. Ce processus permet alors la formation de groupes hydroxo pontant et l'élimination de l'eau ou de l'alcool.

Dans tous les cas, de nombreux paramètres tels que la nature du métal, le groupe organique R, le rapport d'hydrolyse, le solvant ou la température sont à ajuster pour l'élaboration de matériaux par voie sol-gel.

Dans le cas de notre étude, nous avons choisi une voie sol-gel pour la préparation du NASICON, $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$. Déjà connue au sein du laboratoire, nous l'avons légèrement modifiée pour améliorer les performances du matériau, plus spécialement la densification et la reproductibilité des pastilles frittées.

III. Préparation et caractérisations

A. Synthèse de la poudre

1. Synthèse par voie sol-gel

La méthode de préparation de notre électrolyte solide NASICON se rapproche du processus décrit par Colomban mais des modifications, notamment sur le séchage de la poudre, ont été apportées par plusieurs études au sein du laboratoire [3, 17]. Le mode opératoire est schématisé sur la figure III-3.

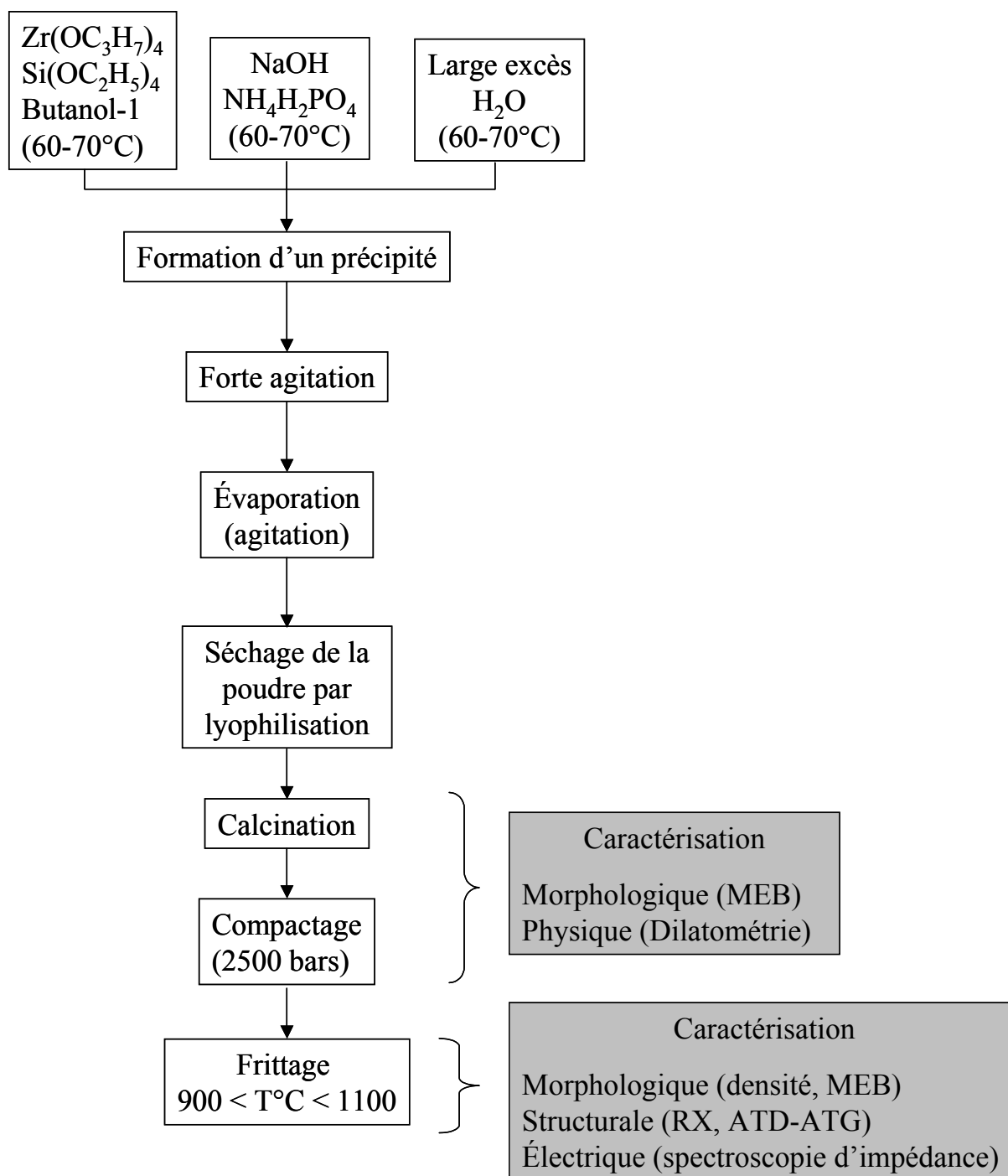


Figure III-3 : Organigramme de la synthèse sol-gel du NASICON

Pour réaliser cette synthèse, les composés de départ choisis sont du butoxyde de zirconium $\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$, du tétraéthyl orthosilicate $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, du butanol $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, de la soude NaOH , du dihydrogène phosphate d'ammonium $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et de l'eau distillée.

Le mélange entre $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ et $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ est dilué dans du butanol puis porté à une température de 60-70°C. L'eau distillée est portée à la même température. La soude et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sont dissout dans de l'eau distillée. Dans ce dernier cas, il n'y a pas besoin de chauffer car la réaction est exothermique.

Les deux dernières solutions sont ajoutées successivement mais rapidement à la première pour activer l'hydrolyse de la réaction de condensation. Un précipité blanc apparaît instantanément. Une forte agitation est maintenue sur ce mélange pendant plusieurs heures à une température de 60°C. Cette opération a pour but de faire évaporer le maximum de solvant (eau et alcool) jusqu'à l'obtention d'un mélange crémeux appelé gel.

2. Le séchage

Le séchage représente une étape importante dans la préparation de céramique par voie sol-gel. En effet, il permet d'éliminer l'eau et les solvants. Si il n'est pas correctement réalisé, des agglomérats peuvent se former et entraîner une mauvaise densification de la céramique lors du frittage. Nous avons opté pour une extraction des solvants par lyophilisation [17]. La lyophilisation consiste à éliminer les solvants par sublimation.

La congélation préalable du mélange fige la macrostructure du gel au cours du séchage, défavorisant ainsi l'agglomération. La conséquence est une poudre fine ne nécessitant pas de broyage. Dans le cas de l'élimination de l'eau, la sublimation n'est possible qu'à une pression inférieure au point triple de l'eau (0°C à 6 mbar). Cette technique est basée sur le déplacement de l'équilibre solide-vapeur du solvant.

Le cycle de lyophilisation est représenté sur la figure III-4.

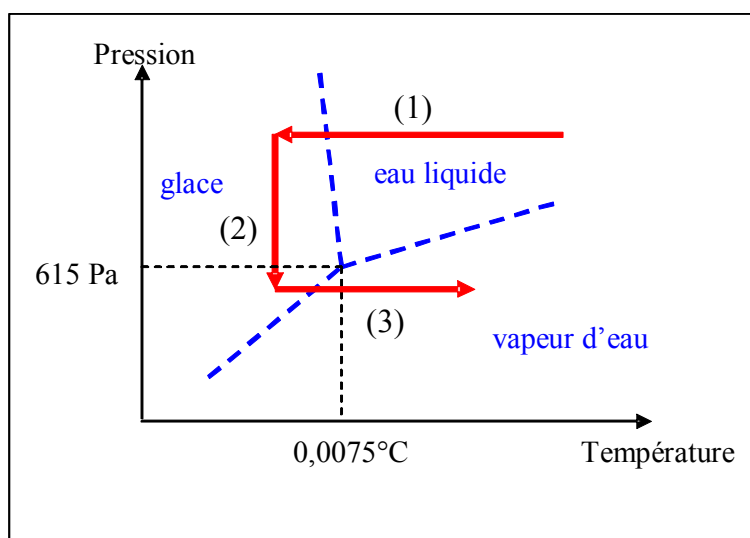


Figure III-4 : Principe de la lyophilisation

Le gel obtenu après les réactions d'hydrolyse et de condensation est placé dans un lyophilisateur Christ Alpha 2-4 où il est congelé à -40°C (1). Une fois cette température atteinte, la pression de l'enceinte est abaissée (2). La sublimation des solvants intervient par élévation de la température tout en maintenant la pression constante (3). Cette phase de séchage permet d'évacuer la plus grande partie des solvants. Cette étape est longue mais la poudre ne subit aucune perte des constituants de base du NASICON.

A la fin du processus de lyophilisation, le produit se présente sous la forme d'une poudre très fine quasiment sèche dans laquelle persiste tout de même une petite odeur caractéristique du n-butanol. Cette poudre est appelée xérogel.

3. La calcination

Une fois le xérogel obtenu, les dernières traces d'eau et de n-butanol sont éliminées par un traitement thermique : la calcination dont le principe se résume en une montée en température de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 750°C . Cette température de palier est maintenue pendant quatre heures afin que tous les résidus organiques soient éliminés.

Le traitement thermique effectué est illustré par la figure III-5.

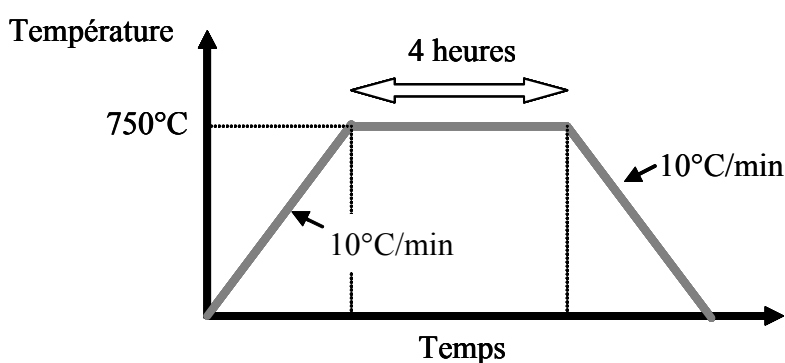


Figure III-5 : Schéma d'évolution de la température lors de la calcination

La calcination permet d'obtenir une poudre très fine constituée de polymères minéraux uniformément répartis. Le choix de la température de calcination a fait l'objet d'une étude présentée plus loin dans ce chapitre des propriétés thermiques effectuées sur la poudre crue (*cf. partie III.B.2 de ce chapitre*). En effet, la poudre doit être séchée au mieux sans atteindre les étapes de frittage et de cristallisation.

B. Mise en forme et frittage

Les pièces frittées doivent avoir une bonne tenue mécanique et la phase de compression de la poudre est importante à ce niveau. La densification de l'échantillon est due à la déformation plastique des particules de poudre qui adaptent leurs contours aux particules adjacentes formant ainsi une structure liée. La poudre est comprimée grâce à des presses de puissances différentes.

Pour notre étude, la mise en forme a été effectuée dans des moules cylindriques permettant la préparation de pastilles de divers diamètres par pressage uniaxial. Les pièces ainsi réalisées ont été placées dans des sachets fermés sous vide par une emballeuse de type multivac A300 et pressées isostatiquement (presse Alstom) dans de l'huile à haute pression (2500 à 3000 bars) pendant 5 à 10 minutes. Cette dernière étape permet d'obtenir des pastilles présentant déjà une densité de l'ordre de 50 % de la densité théorique.

1. Généralités sur le frittage

La thermodynamique montre que, le processus de frittage étant irréversible, l'enthalpie libre du système doit diminuer au cours de son évolution. Cette diminution résulte essentiellement d'une réduction de l'énergie de surface (surface libre des particules, puis surface des pores). On peut diviser le processus en deux stades :

- la formation de zones de raccordement, appelées «ponts» de soudure ou «cous», entre les particules en contact,
- la disparition progressive de la porosité résiduelle.

a) La formation des ponts

Dans un modèle simplifié, les particules de poudre sont supposées sphériques, de rayon r uniforme, et tangentes entre elles. Trois sortes de mécanisme ont été proposées à partir de ce modèle théorique, suivant que les centres des sphères ne se rapprochent pas (évaporation-condensations ou diffusion superficielle ou diffusion en volume) ou se rapprochent (écoulement visqueux, diffusion en volume ou diffusion intergranulaire). Dans le second cas, les agglomérés présentent un retrait notable et la porosité résiduelle est progressivement éliminée.

Le mécanisme d'évaporation-condensation (figure III-6-a) a été mis en évidence par Kingery *et al.* [18] lors de leur étude sur le frittage de petites billes de chlorure de sodium. Pour établir que la variation de volume de ce « cou » par unité de temps est reliée à la quantité

de matière qui se condense à la surface de la zone de raccordement, on utilise l'équation de Langmuir et la formule de Kelvin pour arriver à l'expression :

$$\frac{x^3}{r} = \left[\frac{3\pi \gamma p^\circ a^3}{dkT} \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} \right] \times t$$

dans laquelle :

- x est le rayon du pont,
- r le rayon des particules de poudres,
- γ l'enthalpie libre superficielle spécifique du matériau constituant les granules,
- p° la pression de vapeur au voisinage d'une surface plane de ce matériau,
- a^3 le volume d'un atome,
- d la densité,
- k la constante de Boltzmann,
- T la température absolue,
- M le poids atomique du matériau considéré,
- R la constante des gaz parfaits
- t le temps.

Le mécanisme mettant en jeu la diffusion superficielle (figure III-6-b) est fondé sur l'existence de gradients de concentration en lacunes de matière entre les zones proches de la surface latérale du pont (de rayon de courbure r faible) et les zones voisines (qu'il s'agisse du volume des sphères ou de leur surface). Il existe en effet au voisinage d'une surface concave de rayon de courbure r une sursaturation (c'est-à-dire un excès de lacunes) égale à :

$$\Delta C = C_0 \frac{\gamma a^3}{\rho k T}$$

C_0 désignant la concentration en lacunes au voisinage d'une surface plane et a^3 , en première approximation, le volume d'une lacune.

Pour ce mécanisme, la relation reliant le rayon x du pont au temps s'écrit :

$$\frac{x^7}{r^3} = \left[56 \frac{D_s \delta_s \gamma a^3}{kT} \right] \times t$$

où :

- D_s est le coefficient d'autodiffusion en surface du matériau,
- δ_s l'épaisseur de la diffusion.

Le mécanisme de diffusion en volume (figure III-6-c) est aussi basé sur l'existence d'un gradient de concentration en lacunes mais la diffusion se situe dans le volume et non

plus en surface. L'hypothèse de base est que la diffusion des lacunes doit être similaire à celle s'effectuant avec une symétrie cylindrique entre deux cylindres coaxiaux. Le modèle suppose que les lacunes arrivant à la surface des sphères soient éliminées. Dans ce cas, la loi reliant le rayon x du pont au temps est :

$$\frac{x^5}{r^2} = \left[\frac{5\pi D_V \gamma a^3}{2 kT} \right] \times t$$

dans laquelle D_V est le coefficient d'autodiffusion en volume du matériau.

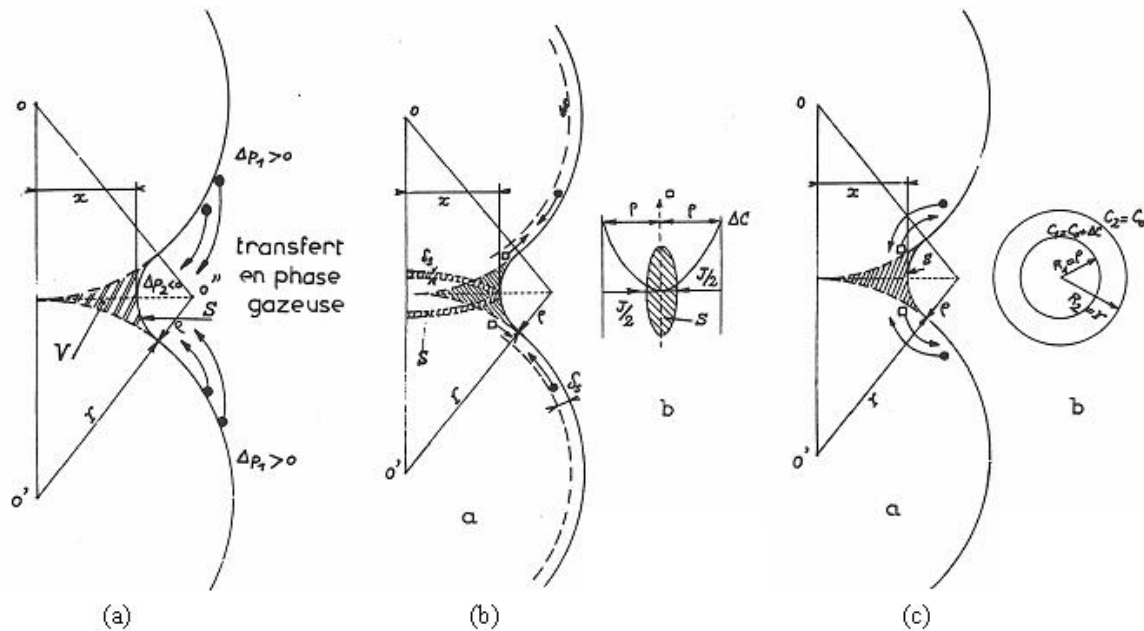


Figure III-6 : Mécanismes de formation des ponts lors du frittage (a) évaporation-condensation (b) diffusion superficielle (c) diffusion en volume

b) Élimination des pores

Une fois les ponts de raccordement entre granules suffisamment développés, il existe entre eux des cavités résiduelles qu'il faut éliminer. On constate dans la pratique que, lors du frittage, la densité des agglomérats augmente progressivement en fonction du temps. Les mécanismes d'évaporation-condensation et de diffusion superficielle peuvent entraîner une modification de la morphologie des pores, mais ne peuvent pas diminuer leur volume. Seuls les mécanismes d'écoulement visqueux, de diffusion en volume et de diffusion intergranulaire peuvent rendre compte d'une telle réduction.

Le mécanisme d'écoulement visqueux (figure III-7-a) consiste en un déplacement des atomes sous l'effet d'un cisaillement qui est proportionnel au gradient de vitesse d'écoulement. Dans le modèle, les deux sphères s'interpénètrent et la matière correspondante est refoulée latéralement. La loi de croissance du pont s'écrit :

$$\frac{x^2}{r} = \left[\frac{3\gamma}{\eta} \right] \times t$$

dans laquelle η est la viscosité.

Le mécanisme de diffusion en volume se base sur le rapprochement des centres des sphères. La relation entre le rayon du pont et le temps est :

$$\frac{x^5}{r^2} = \left[20\pi \frac{D_v \gamma a^3}{kT} \right] \times t$$

Le mécanisme de diffusion intergranulaire (figure III-7-b) se base sur la formation d'un joint de grains dans la zone de raccordement entre les deux sphères. Les lacunes en excès au voisinage de la surface concave du pont diffusent vers ce joint de grains, au lieu de migrer vers la surface. Les atomes diffusent dans le joint de grain qui est assimilé à un disque de rayon x et d'épaisseur δ_j . La loi reliant le rayon x du pont au temps est :

$$\frac{x^6}{r^2} = \left[96 \frac{D_j \delta_j \gamma a^3}{kT} \right] \times t$$

dans laquelle D_j est le coefficient d'autodiffusion intergranulaire du matériau.

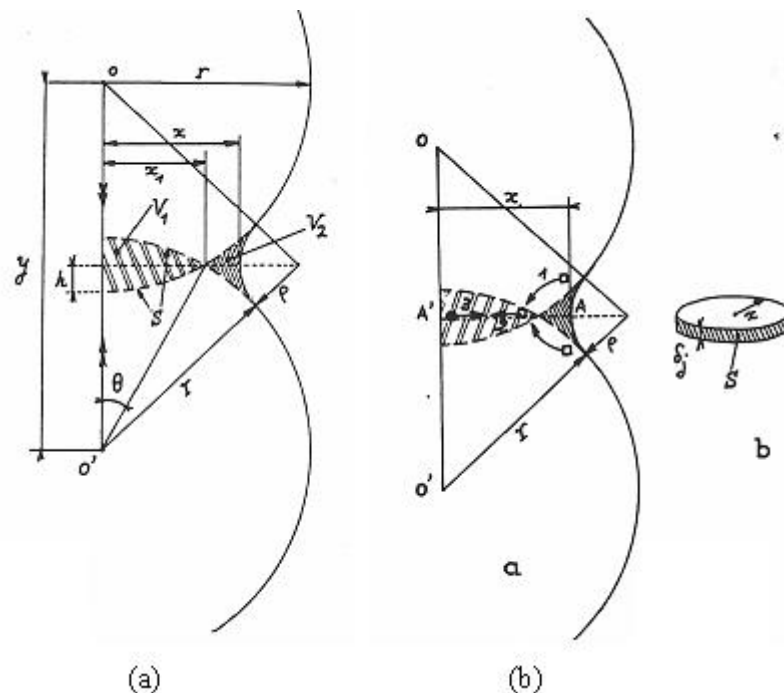


Figure III-7 : Mécanismes d'élimination des pores lors du frittage
(a) écoulement visqueux (b) diffusion en volume

2. Propriétés thermiques

Afin de déterminer les meilleures conditions de frittage du NASICON, une étude dilatométrique (dilatometre ADAMEL LHOMARGY DI124) et des analyses thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) obtenues à l'aide d'une balance SETARAM, ont été menées sur de la poudre synthétisée par voie sol-gel.

La figure III-8 correspond à la courbe dilatométrique obtenue sur une pastille élaborée à partir d'une poudre crue de NASICON, c'est-à-dire n'ayant pas subi de calcination après l'étape de lyophilisation. Un retrait linéaire important (25%) est observé entre 100° et 400°C et le processus de frittage intervient entre 800 et 900°C.

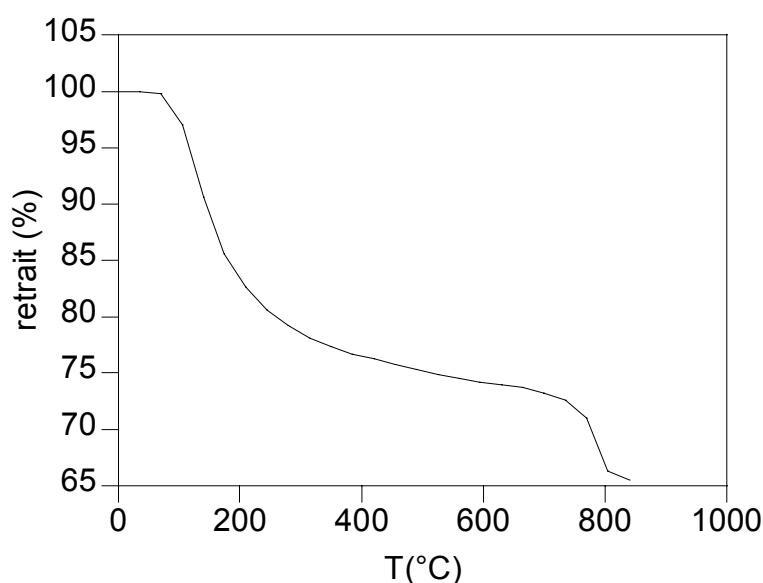


Figure III-8 : Analyse dilatométrique sur une pastille de NASICON crue

Notons qu'à l'issue de l'étude dilatométrique (figure III-8), la pastille de NASICON était profondément fissurée. La figure III-9 représente une micrographie de cette pastille. Elle montre que le matériau est traversé d'une importante porosité. Nous l'avons attribué au processus d'évacuation du gaz lors de l'évaporation des solvants et/ou de la combustion des résidus organiques. La conséquence est un matériau friable dont la densité est très éloignée de la valeur attendue.

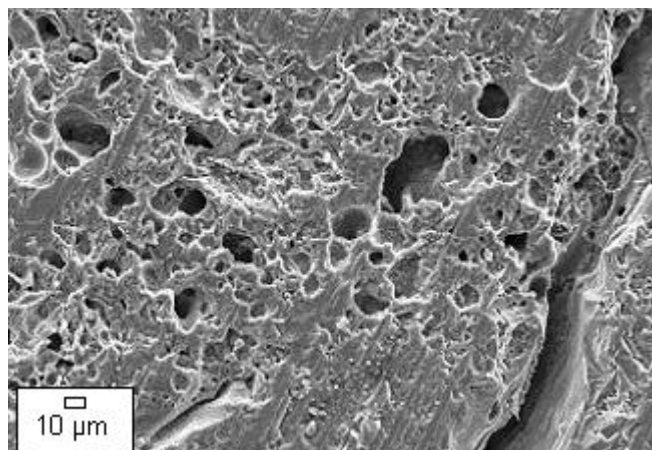


Figure III-9 : Micrographie d'une pastille de NASICON crue ayant subi une analyse dilatométrique

La figure III-10 représente deux courbes ATG et ATD réalisées pour une poudre crue de NASICON. La température varie jusqu'à 1000°C avec une rampe de 10°C/min sous air. La courbe marquée avec des ronds correspond à la variation de masse exprimée en pourcentage et la courbe marquée avec des carrés au flux de chaleur échangé exprimé en μV .

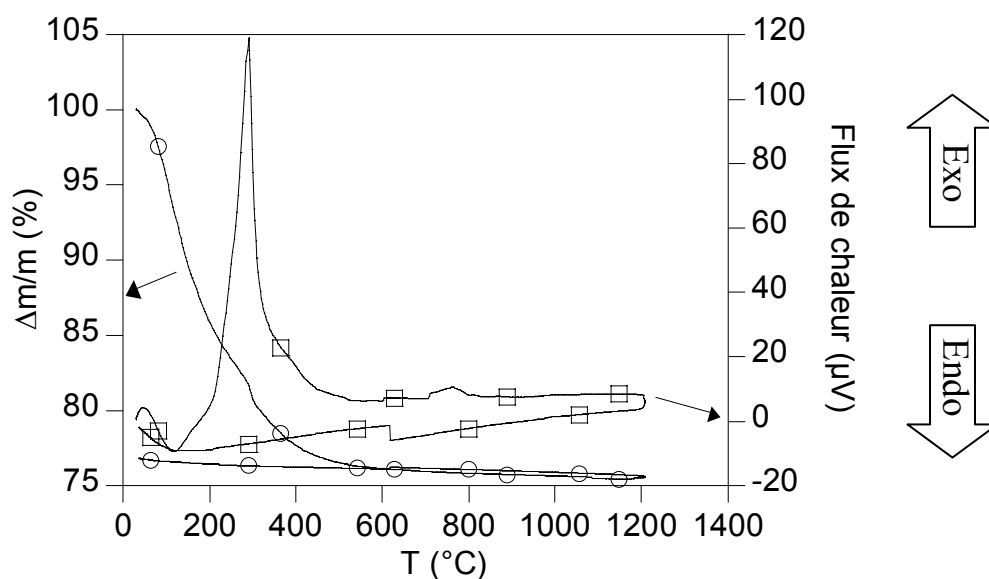


Figure III-10 : Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) de la poudre crue

Deux points d'inflexion à 100° et à 300°C sont détectés sur l'ATG peuvent être mis en relation avec des pics enregistrés en ATD. Le premier point d'inflexion vers 100°C se traduit par un pic endothermique nettement visible. Ce phénomène est à attribuer à l'évaporation des solvants présents dans la poudre.

Le deuxième point d'inflexion vers 300°C coïncide avec la présence d'un pic exothermique fortement marqué. Dans ce cas, le pic est vraisemblablement en relation avec la combustion des produits intermédiaires de réaction et des résidus d'alcoxydes.

Au final, le maximum de perte de masse de 25 % est atteint à partir de 500°C, ce qui se traduit par la présence d'un palier jusqu'à 800°C. On remarque un léger pic exothermique à 800°C qui pourrait être lié au processus de frittage et/ou à la cristallisation.

A la lumière des résultats de notre mesure ATG-ATD (figure III-10) et d'études par diffraction de rayons X montrant que la cristallisation du NASICON commence aux alentours de 800°C, nous avons choisi de calciner la poudre crue à 750°C. La figure III-11 montre la dilatométrie d'une pastille élaborée à partir d'une poudre ayant subi ce traitement thermique.

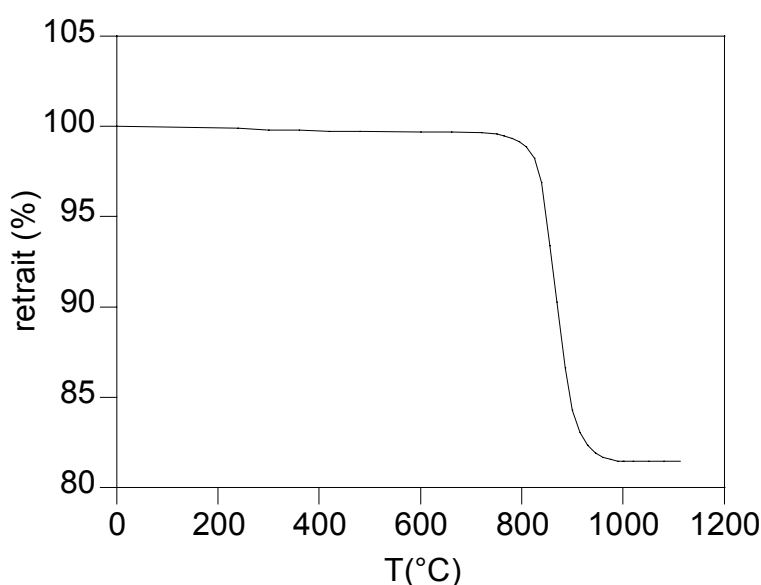


Figure III-11 : Analyse dilatométrique d'une pastille élaborée à partir de poudre de NASICON calcinée à 750°C pendant 4 heures (vitesse = 10°C/min)

Cette analyse révèle un seul retrait d'environ 20 % à partir de 800°C, température à laquelle débute le processus de frittage.

C. Caractérisation physique

Cette préparation du NASICON diffère peu des autres méthodes de synthèse par voie sol-gel. Sa spécificité apparaît essentiellement au niveau du séchage des poudres par l'emploi de la lyophilisation suivie d'une calcination soigneusement adaptée. La caractérisation des pastilles obtenues à partir des poudres ainsi réalisées est abordée pour valider cette voie de séchage. Pour cela, les propriétés physiques ont été comparées à celles trouvées dans la littérature.

1. Masse volumique

Des pastilles de NASICON ont été caractérisées par une méthode consistant à mesurer la masse volumique qui, après le frittage, doit être au plus proche de la masse volumique théorique de $3,27 \text{ g.cm}^{-3}$ pour la composition choisie, avec $x = 2$.

Pour cela, nous avons mesuré après frittage les paramètres de la pastille :

- l'épaisseur,
- le diamètre,
- la masse.

Tous les échantillons sont élaborés de la façon suivante :

Calcination	Diamètre	Pressage uniaxial	Pressage isostatique
750°C 4h 10°C/min	10 mm	1 tonne	3000 bars

Comme nous l'avons vu précédemment, le frittage se produit à partir de 800°C et nous avons retenu deux températures pour la préparation de nos pastilles : 1000° et 1100°C. La densité a alors été mesurée pour des séries d'échantillons préparés à 1000°C (tableau III-2) et à 1100°C (tableau III-3).

Tableau III-2 : Caractéristiques géométriques pour un frittage à 1000°C pendant 1heure

Pastille	Masse (g)	Diamètre (cm)	Epaisseur (cm)	Volume (cm ³)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	% de la valeur théorique
A	0,2293	0,730	0,182	0,07614	3,14	96,1
B	0,1976	0,757	0,143	0,06433	3,07	93,9
C	0,2452	0,737	0,184	0,07846	3,13	95,6
D	0,2373	0,729	0,184	0,07676	3,09	94,5

Tableau III-3 : Caractéristiques géométriques pour un frittage à 1100°C pendant 1heure

Pastille	Masse (g)	Diamètre (cm)	Epaisseur (cm)	Volume (cm ³)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	% de la valeur théorique
A	0,2768	0,745	0,198	0,08627	3,21	98,1
B	0,3015	0,736	0,220	0,09355	3,22	98,6
C	0,2614	0,750	0,189	0,08346	3,13	95,8
D	0,2423	0,740	0,174	0,07480	3,24	99,1

Les masses volumiques obtenues pour ces deux températures ont des valeurs proches de la valeur théorique. Cependant, les masses volumiques des échantillons frittés à 1100°C sont meilleures que celles des matériaux frittés à 1000°C.

2. Analyse RX

L'étude de diffraction de rayons X a été entreprise pour connaître l'influence de la température de traitement sur la cristallisation de la phase NASICON. Les opérations de diffraction de rayons X ont été conduites à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D500 $\theta/2\theta$ utilisant la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre. Les mesures sont faites entre 10° et 80° (valeur de 2θ), par pas de 0,04° avec un temps d'acquisition de 6 secondes par pas. Ces opérations ont été réalisées au Consortium des Moyens Technologiques Communs de l'INPG.

Cette analyse a servi à confirmer notre choix sur la température de frittage mais aussi de suivre la cristallisation du NASICON. Pour cela, des échantillons de poudre crue ont été traités à différentes températures : 900°, 950°, 1000°, 1050° et 1100°C à 10°C/min pendant 1 heure.

En première analyse, nous remarquons que tous les diffractogrammes portés sur la figure III-12 ont la même allure et qu'ils sont tous caractéristiques d'une structure de type NASICON $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, répertoriée dans les fiches JCPDS sous le numéro 35-0412. Cette phase cristallise dans une maille monoclinique à base centrée ayant pour paramètres de maille $a = 15,637 \text{ \AA}$, $b = 9,023 \text{ \AA}$, $c = 9,217 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 123,75^\circ$ et $\gamma = 90,00^\circ$.

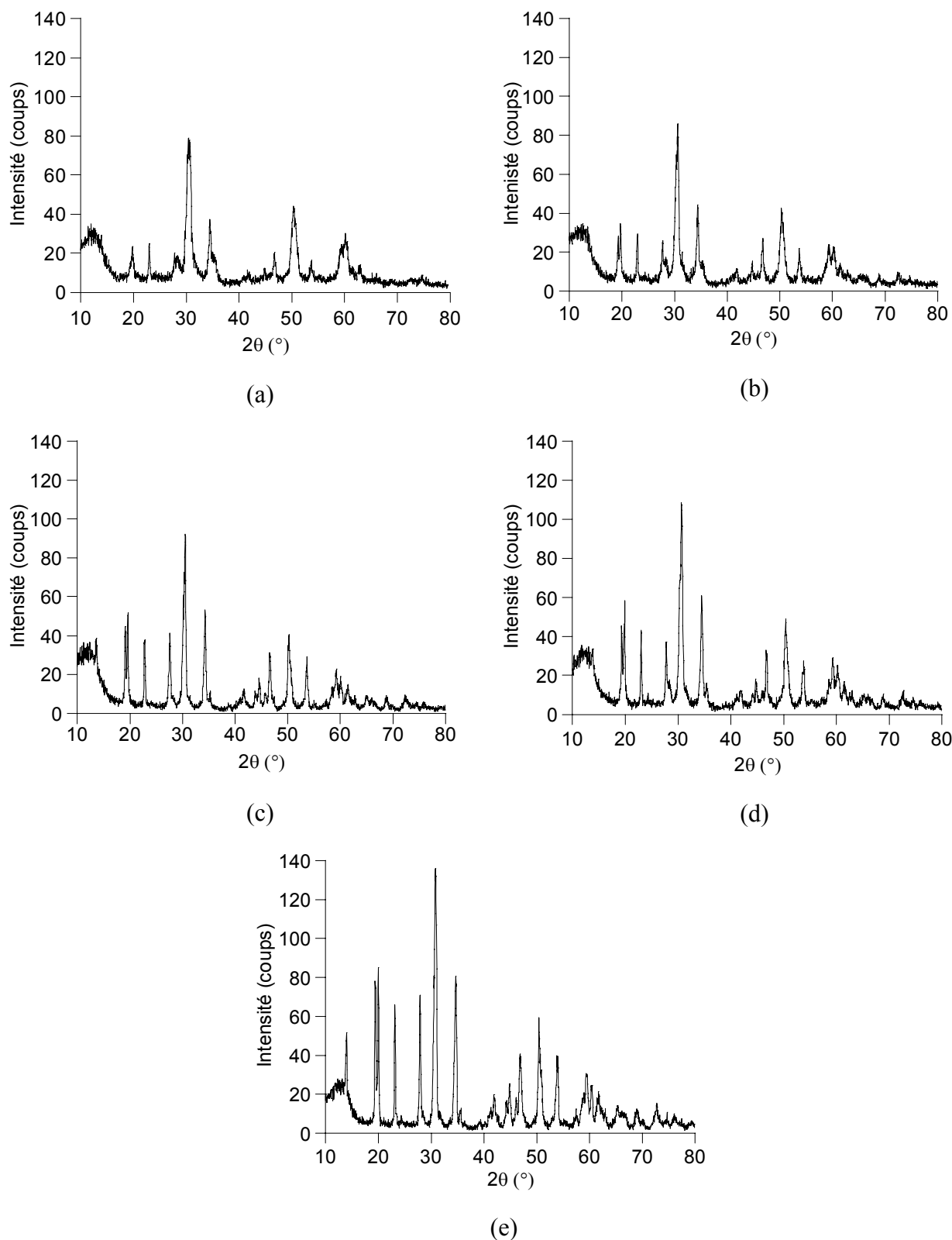


Figure III-12 : Spectres de diffraction de rayons X sur des poudres crues de NASICON traitées à : (a) 900° (b) 950° (c) 1000° (d) 1050° et (e) 1100°C

Cependant, les deux derniers diffractogrammes font apparaître un pic à 2θ égal à 15° qui est englobé dans le bruit de fond pour les autres spectres. Ce pic révèle une meilleure cristallisation du NASICON à ces deux températures (1050 et 1100°C).

D. Caractérisation électrique

1. Méthode et Dispositif expérimental

Pour réaliser ce travail, nous avons utilisé un analyseur d'impédance Hewlett Packard 4192A LF[®]. Les mesures de conductivité ont été réalisées en mode symétrique dans un four Buchi To-50 sur des pastilles de NASICON depuis la température ambiante jusqu'à 200°C. La gamme de fréquences étudiée est comprise entre 13MHz et 5Hz. Pour chaque série de mesures, l'amplitude du signal alternatif d'entrée (25, 50 ou 100 mV) est modifiée afin de vérifier la linéarité du système. Nous avons utilisé des électrodes d'or déposées par évaporation sous vide (évaporateur Edwards Coating System E306A) ou des électrodes de platine déposées par application d'une laque 308A Demetron GmbH.

2. Résultats et discussion

L'impédance de céramiques frittées est le plus souvent modélisée par l'association de deux circuits électriques équivalents de type R//C. Chaque circuit R//C est représentatif de la conduction ionique à l'intérieur et à l'extérieur des grains (joints de grains). On peut en extraire les contributions résistives des grains (R_1) et des joints de grains (R_2), les fréquences de relaxation f_1 et f_2 , les capacitances C_1 et C_2 et les angles de décentrage β_1 et β_2 . Cependant, les deux contributions ne peuvent être séparées que si le rapport des fréquences de relaxation est au moins de 30 [20]. Les angles de décentrage observés peuvent être interprétés en terme d'hétérogénéité des propriétés étudiées [21]. Dans le cas du NASICON, Bayard *et al.* [22] ont montré que la résistance intergranulaire est au moins aussi élevée que la résistance des grains. Ce phénomène de blocage est alors attribué à la présence d'impuretés aux joints de grains (ZrO_2) et à la faible densification du matériau. Ces résultats ont été confirmés par Khirredine [3] qui a aussi utilisé la méthode sol-gel.

Le spectre d'impédance du NASICON polycristallin de composition $Na_3Zr_2Si_2P_3O_{12}$ est représenté dans la figure III-13.

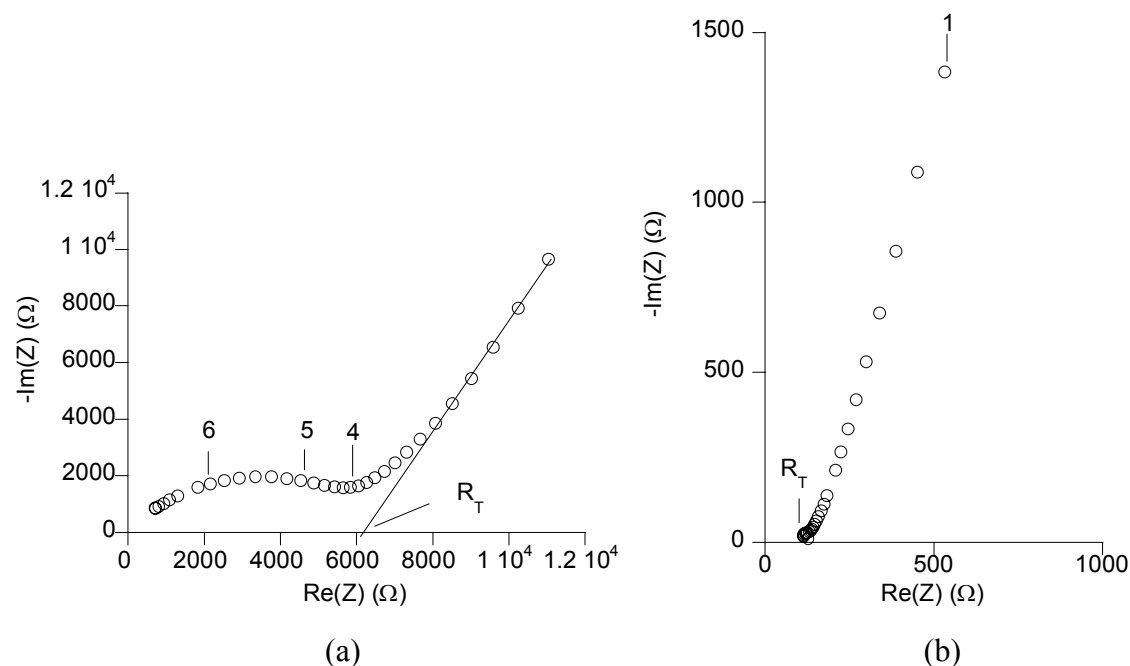


Figure III-13 : Spectre d'impédance du NASICON à 25° (a) et à 100°C (b)

Dans notre cas, les diagrammes d'impédance à basse température (de 25° à 100°C) sont représentés par une seule boucle d'allure générale proche d'un arc de cercle. Les contributions des grains et des joints de grains ne peuvent donc malheureusement pas être séparées. A plus haute température, le diagramme ne montre qu'une demie droite correspondant à la réponse de l'électrode. Dans la suite de notre travail, la résistance totale R_T est prise pour la détermination de la conductivité (*cf. chapitre II*).

a) Influence de la température de frittage

Les techniques précédentes (ATG-ATD, dilatométrie, DRX) ont révélé la nécessité d'un frittage à une température supérieure ou égale à 900°C pour obtenir la phase NASICON ($x = 2$). Au-delà de 1000°C, l'analyse de diffraction de rayons X a laissé penser à une meilleure cristallisation. Afin de trouver une corrélation entre cristallisation et conductivité, des pastilles ont été frittées à différentes températures et leurs propriétés électriques ont été mesurées à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Ces échantillons ont été élaborés avec un protocole expérimental identique (calcination à 750°C pendant 4 heures, mise en forme et frittage), à l'exception de la température de frittage.

La figure III-14 présente le diagramme d'Arrhenius de la conductivité totale σ_T de ces échantillons.

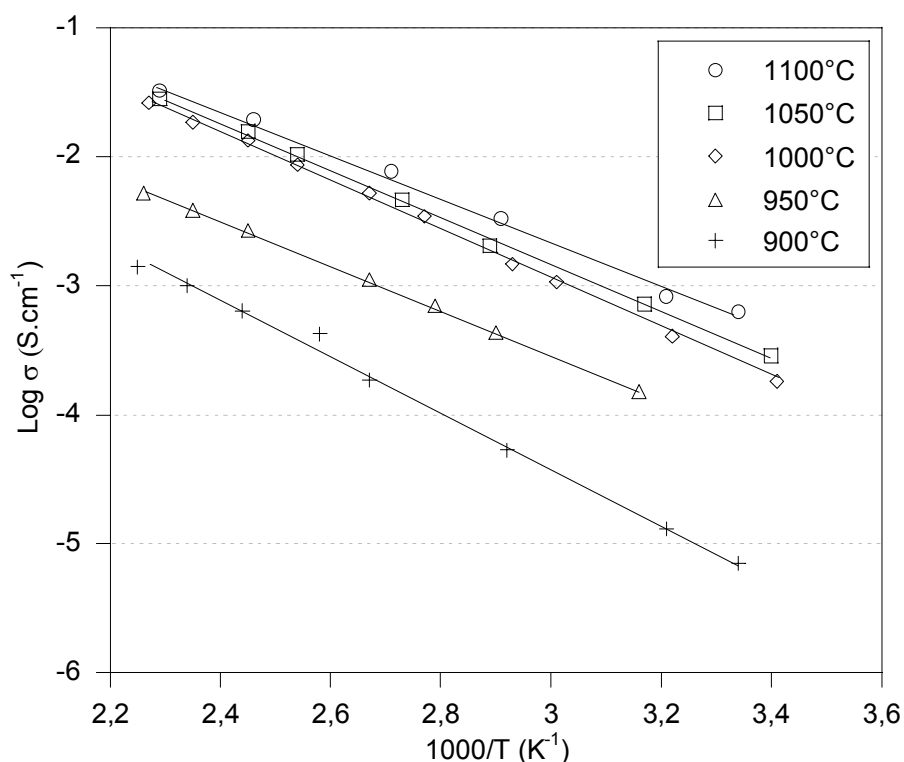


Figure III-14 : Influence de la température de frittage sur la conductivité totale du NASICON

Le fait notable est la diminution de la résistance qui se traduit par l'augmentation de la conductivité totale apparente en fonction de la température de frittage. Cette variation est due à une meilleure cristallisation de la phase et à la coalescence des grains entraînant un changement de microstructure. Il est important de noter que la densité est plus faible pour des échantillons frittés à 900° et à 950°C (tableau III-4). Ainsi, les droites obtenues à ces températures présentent des valeurs de conductivité faibles. A température ambiante, la conductivité est de l'ordre de 10^{-5} et 10^{-4} S.cm⁻¹.

Tableau III-4 : Caractéristiques du NASICON en fonction du traitement thermique

Température de frittage (°C)	E_a (eV)	$\sigma(25^\circ\text{C})$ (S.cm ⁻¹)	Masse volumique (g.cm ⁻³)
900	0,43	$6,8 \cdot 10^{-6}$	2,8
950	0,34	$7,4 \cdot 10^{-5}$	2,9
1000	0,38	$2,4 \cdot 10^{-4}$	3,14
1050	0,36	$3,4 \cdot 10^{-4}$	3,17
1100	0,34	$5,7 \cdot 10^{-4}$	3,22

A partir de 1000°C, la densité des pastilles est proche de la valeur théorique du NASICON et se traduit en conductivité par des valeurs plus fortes (de 10^{-4} à 10^{-3} S.cm $^{-1}$). Généralement, le NASICON ($x = 2$) affiche une conductivité de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} S.cm $^{-1}$ dans les mêmes conditions. Les énergies d'activation associées à la conduction ionique sont quasiment similaires à partir d'une température de frittage de 950°C. Seule celle pour 900°C est plus importante. Les ordres de grandeur sont corroborés par les données bibliographiques. Notons toutefois que Zhang *et al.* [23] ont réalisé une synthèse par voie sol-gel et ont caractérisé électriquement leur NASICON. Ils ont trouvé une dépendance de la conductivité totale à la température de frittage, la meilleure conductivité étant pour une température de 900°C. Ces auteurs ont expliqué la dépendance de la conductivité par la diminution de la taille des tunnels qui est essentielle à la migration des Na $^{+}$ dans la structure.

Dans notre cas, les meilleures conductivités ont été atteintes pour des matériaux frittés à partir de 1000°C avec un maximum à 1100°C.

b) Influence du temps de frittage

Dans la partie précédente, il est ressorti que la température de frittage devait être supérieure à 1000°C pour obtenir une forte conductivité ainsi qu'une forte densification. Un autre facteur important dans la préparation d'échantillons denses est la durée de frittage. L'étude de l'influence de la température de frittage avait été réalisée avec un temps de frittage de 1 heure. Dans la présente étude, le temps de frittage a varié entre 1 et 100 heures pour une température de 1000°C. La figure III-15 montre l'évolution du diagramme d'Arrhenius de la conductivité totale en fonction du temps de frittage.

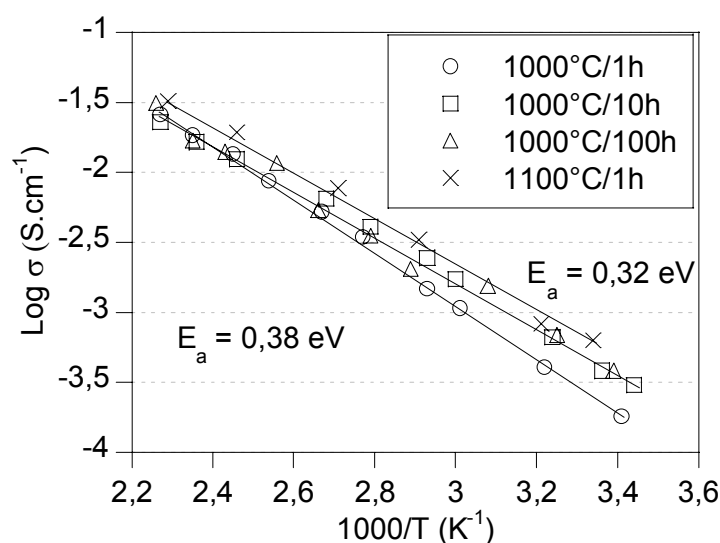


Figure III-15 : Influence du temps de frittage à 1000°C sur la conductivité totale du NASICON

Sur cette figure, seules deux droites d'Arrhenius sont apparues : une pour la conductivité de la pastille frittée pendant une heure et une autre pour celles frittées pendant 10 et 100 heures. Les valeurs de conductivité sur des pastilles de NASICON frittées 10 et 100 heures sont confondues. La conductivité la plus faible est caractéristique de l'échantillon fritté pendant 1 heure. A l'inverse, les durées de 10 et 100 heures aboutissent à des frittés denses et donc de plus hautes conductivités apparentes. On remarque que l'énergie d'activation est légèrement plus forte pour le frittage de plus courte durée.

Cette série d'expériences a montré qu'il n'était pas nécessaire de fritter pendant de longues heures pour obtenir un NASICON dense et hautement conducteur ionique puisque, au-delà d'une durée de frittage de 10 heures, les courbes étaient confondues.

On peut enfin noter que la conductivité du matériau traité à 1000°C pendant 10 ou 100 heures est à peu près identique à celle d'un matériau fritté à 1100°C pendant 1 heure.

IV. Conclusion

Le NASICON utilisé dans les capteurs est réalisé par un processus de réaction sol-gel où le séchage traditionnel est remplacé par la lyophilisation suivie d'une calcination optimisée. Cette technique permet d'obtenir des poudres très fines sans présence d'agglomérats et des échantillons de bonne densification, sans fissures, et de composition bien contrôlée. Les études physico-chimiques menées sur la poudre et les matériaux frittés permettent de caractériser la morphologie des échantillons, la structure cristallographique, la pureté et les propriétés électriques en fonction de deux paramètres : la température et la durée de frittage.

D'un point de vue structural, le NASICON élaboré a été identifié par diffraction de rayons X comme étant bien de composition $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$.

La caractérisation physique a fait apparaître que le processus de frittage s'effectue à partir de 800°C. Afin d'obtenir la meilleure conductivité totale, les propriétés électriques ont été étudiées en fonction de la température et de la durée de frittage. On a pu observer l'existence d'une influence de ces deux paramètres sur la conductivité. Cette étude permet d'optimiser les paramètres de frittage pour la réalisation de notre électrolyte solide en NASICON, élément de base de notre capteur. Nous avons retenu pour la suite de notre étude une température de frittage de 1100°C pendant 1 heure qui donne des résultats de conductivité similaires aux échantillons frittés à 1000°C pendant plusieurs heures. Mais on peut cependant garder à l'esprit que ce facteur n'apparaît pas comme primordial car à hautes températures la résistance électrique du NASICON est faible.

Références bibliographiques

- [1] H. Y. P. Hong, "Crystal structures and crystal chemistry in the system $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ", *Mater. Res. Bull.*, 11, (1976), 173-182.
- [2] M. B. Goodenough, H. Y. P. Hong, J. A. Kafalas, "Fast Na^+ -ion transport in skeleton structure", *Mater. Res. Bull.*, 11, (1976), 203-220.
- [3] H. Khireddine, "Etudes des performances de capteurs potentiométriques à ions sodium utilisant des membranes Nasicon", (1992), Thèse INPG, Grenoble.
- [4] G. Caravel, "Etude et réalisation de minicapteurs à sodium utilisant des matériaux céramiques à conduction ionique pour des applications parodontologiques", (1998), Thèse UJF, Grenoble.
- [5] C. Gondran, "Transfert des ions Na^+ à l'interface NASICON/électrolyte. Application à l'acquisition de signaux bioélectriques à la surface de la peau", (1994), Thèse INPG, Grenoble.
- [6] P. Vernoux, F. Gaillard, C. Lopez, E. Siebert, "In-situ electrochemical control of the catalytic activity of platinum for the propene oxidation", *Solid State Ionics*, 175, (2004), 609-613.
- [7] C. G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda, D. Tsiplakides, "Electrochemical activation of catalysis ", *Kluwer Academic/Plenum Publishers*, (2001).
- [8] R. S. Gordon, G. R. Miller, B. J. Mc Entire, "Fabrication and characterization of Nasicon electrolytes", *Solid State Ionics*, 3/4, (1981), 243-248.
- [9] F. Krok, "Influence of sintering conditions on chemical composition of NASICON", *Solid State Ionics*, 24, (1987), 21-28.
- [10] M. Alonso-Porta, R. V. Kumar, "Use of NASICON/ Na_2CO_3 system for measuring CO_2 ", *Sensors and Actuators B*, 71, (2000), 173-178.

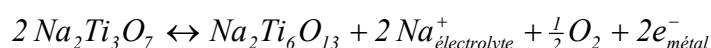
- [11] A. Clearfield, M. A. Subramanian, W. Wang, P. Jerus, "The use of hydrothermal procedures to synthesize NASICON and some comments on the stoichiometry of NASICON phases", *Solid State Ionics*, 9/10, (1983), 895-902.
- [12] R. Roy, "Aids in hydrothermal experimentation. II Methods of making mixtures for both "dry" and "wet" phase equilibrium studies", *J. Am. Ceram. Soc.*, 39, (1956), 145-146.
- [13] P. Colomban, "Méthodes chimiques et procédés sol-gel: ou la mise en oeuvre de poudres ultrafines", *L'industrie céramique*, (1985), 187-196.
- [14] C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing", *ed. Academic Press Inc.*, (1990).
- [15] P. Colomban, "Gel technology in ceramics, glass-ceramics and ceramic-ceramic composites", *Ceram. Int.*, 15, (1989), 23-25.
- [16] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, "Sol-gel chemistry of transition metal oxides", *Progress in solid state chemistry*, 18, (1989), 259-341.
- [17] M. Cretin, "Réalisation et étude de capteurs potentiométriques à membranes céramiques sélectives à l'ion lithium", (1996), Thèse INPG, Grenoble.
- [18] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, "Introduction to ceramics", *ed. J. Wiley & sons, New York.*, (1976).
- [19] G. Cizeron, "Le frittage sous son aspect physico-chimique", Cours de recyclage "ingénieur" à l'école supérieure de céramique industrielle et de l'institut de céramique française, (1968), 25-41.
- [20] J. Guindet, "Contribution à l'étude de matériaux d'anode pour pile à combustible à oxyde électrolyte solide", (1991), Thèse INPG, Grenoble.
- [21] L. Dessemond, "Spectroscopie d'impédance des fissures dans la zircone cubique", (1992), Thèse INPG, Grenoble.

[22] M. L. Bayard, G. G. Barna, "A complex impedance analysis of the ionic conductivity of $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ceramics", *J. Electroanal Chem.*, 91, (1978), 201-209.

[23] S. Zhang, B. Quan, Z. Zhao, B. Zhao, Y. He, "Preparation and characterization of NASICON with a new sol-gel process", *Materials Lett.*, 58, (2003), 226-229.

Chapitre IV : L'électrode de référence $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

La réalisation d'un capteur potentiométrique ouvert nécessite une électrode de référence à oxygène (*cf. Chapitre I*). En effet, les matériaux constituant cette dernière doivent permettre un échange de sodium avec le NASICON et un échange d'oxygène avec les gaz. Le mélange des titanates de sodium $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ et $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ est susceptible d'être à la base d'un capteur à CO_2 , dans des proportions tamponnant l'activité du sodium. Il satisfait à ces conditions grâce à l'équilibre :



Une étude approfondie de chacun de ces deux titanates et sur leurs mélanges a été entreprise pour caractériser leurs propriétés structurales et électriques. Nous avons déterminé les compositions les mieux adaptées à l'utilisation de nos capteurs ainsi que les procédés d'élaboration permettant d'obtenir une composition contrôlée et fiable.

I. Introduction sur les caractéristiques des matériaux

On trouve les titanates de la série des alcalins dans différentes applications telles que le traitement de la radioactivité des liquides, les capteurs à gaz, les cathodes de batteries rechargeables [1]. Depuis une dizaine d'années, ils ont été employés comme matériaux d'électrodes sensibles à la pression partielle d'oxygène dans les capteurs potentiométriques pour la détection de CO_2 [2-8] ou de O_2 [9]. De formule générale $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ avec $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ ou Li et $n = 3$ à 8 , ils cristallisent dans une structure monoclinique [10, 11]. Leurs structures consistent en des couches de $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$ avec des cations A^+ intercalés entre elles. La stoechiométrie n détermine le nombre de jonctions par les sommets et par les arêtes des octaèdres de TiO_6 (figure IV-1).

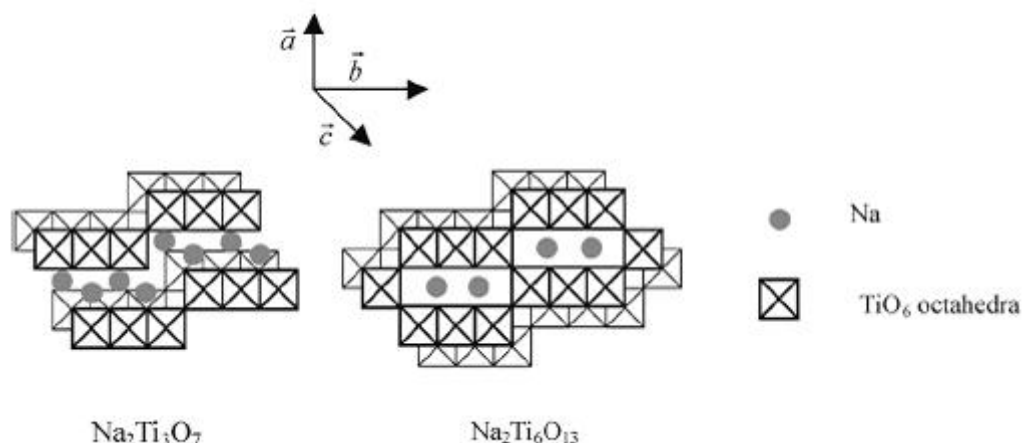


Figure IV-1 : Structures de quelques couches de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ et $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Les couches sont continues suivant un plan et en colonne selon la troisième direction suivant un empilement de type AAA pour $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [12]. Selon la littérature, des empilements similaires se retrouvent dans la structure de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [13, 14]. Ces couches permettent aux cations de s'échanger facilement. Peu d'études ont porté sur la conductivité de ces matériaux, on peut citer les travaux de Kikkawa *et al.* [15] qui ont étudié la conductivité de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ainsi que ceux de Ramirez-Salgado *et al.* [16, 17] sur les mélanges $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Le diagramme de phase du système $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ révèle l'existence de plusieurs composés stables tels que $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ainsi que le mélange $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [18-20]. Les caractéristiques cristallines de chaque titanate de sodium ont été données par Andersson *et al.* [12, 13] et sont reportées dans le tableau IV-1.

Tableau IV-1: Caractéristiques cristallines des titanates de sodium

Composé	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$
Structure cristalline	Monoclinique	Monoclinique base centrée
Fiche JCPDS	31-1329	73-1398
Paramètres de maille	$a=9,12790 \text{ \AA}$ $b=3,80320 \text{ \AA}$ $c=8,56210 \text{ \AA}$ $\beta=101,6^\circ$	$a=15,1310 \text{ \AA}$ $b=3,7450 \text{ \AA}$ $c=9,1590 \text{ \AA}$ $\beta=99,30^\circ$
Groupe d'espace	P21/m	C2/m

II. Préparation et caractérisations

A. Synthèse des poudres

La synthèse des titanates de sodium peut être réalisée par plusieurs procédés. Le plus souvent, elle se fait par des réactions à l'état solide [2, 4, 10, 18-20] à partir de TiO_2 et de Na_2CO_3 , mais elle peut aussi être élaborée par synthèse hydrothermale à partir de TiO_2 et NaOH [21, 22]. Récemment, Ramirez *et al.* [17] ont opté pour la méthode sol-gel afin d'élaborer des électrodes mixtes pour des capteurs à CO_2 . Ces dernières avaient jusqu'alors abouti à l'obtention de composés mixtes (biphasés) des deux titanates $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ par la perte de sodium lors de la fabrication sans réelle maîtrise de la composition.

Nous avons choisi d'optimiser la synthèse des titanates de sodium par voie sol-gel en suivant le même protocole expérimental que pour l'élaboration du NASICON (*cf. chapitre II*) pour mieux contrôler la composition [23].

1. Phases pures $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ et $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Les composés de départ que nous avons choisis sont le n-butoxyde de titane (IV) noté $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$, le butanol $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, l'hydroxyde de sodium NaOH et l'eau distillée. Le mode opératoire est donné dans la figure IV-2.

Les quantités de réactifs sont mesurés en respectant les proportions stoechiométriques imposées par la composition finale recherchée : 3 moles de Ti pour 2 moles de Na ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) ou 3 moles de Ti pour 1 mole de Na ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$). Le mélange entre $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$ est dilué dans le butanol, en proportions 1:1 en volume, puis porté à une température de 60-70°C. Parallèlement un volume identique d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (1:25 en masse) et un excès d'eau sont portés à la même température. La solution alcoolique étant soumise à une vive agitation mécanique, on lui ajoute successivement la solution basique et l'excès d'eau afin de provoquer l'hydrolyse de l'alcoxyde de titane. Ces conditions expérimentales sont similaires à celles de Ramirez-Salgado *et al.* [16, 17]. Un précipité blanc apparaît instantanément. La forte agitation est maintenue sur ce mélange pendant plusieurs heures à une température de 60°C pour évaporer les solvants (eau et alcool) jusqu'à l'obtention d'un mélange crémeux. Le séchage est ensuite réalisé par lyophilisation (*cf. chapitre III*) auquel nous avons rajouté une étape de calcination à 800°C.

2. Phases mixtes

Les phases mixtes (composés biphasés) ont pu être obtenues par le même procédé mais en variant la quantité de matière des réactifs initiaux. Là où Ramirez *et al.* [16] obtenaient des mélanges aux proportions fixes (tableau IV-2), l'un des gros apports de notre travail est la maîtrise des différentes proportions à façon.

Tableau IV-2: Proportions antérieures des mélanges de titanates de sodium [16]

Composés	Proportions en masse
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	3/1
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$	2/1

Le tableau IV-3 présente les différentes proportions que nous avons choisies de préparer à partir des quantités des constituants de départ utilisés.

Tableau IV-3: Proportions des mélanges de titanates de sodium

Composés	Proportions en masse
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	80/20
	65/35
	55/45
	35/65
	20/80
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$	6/1

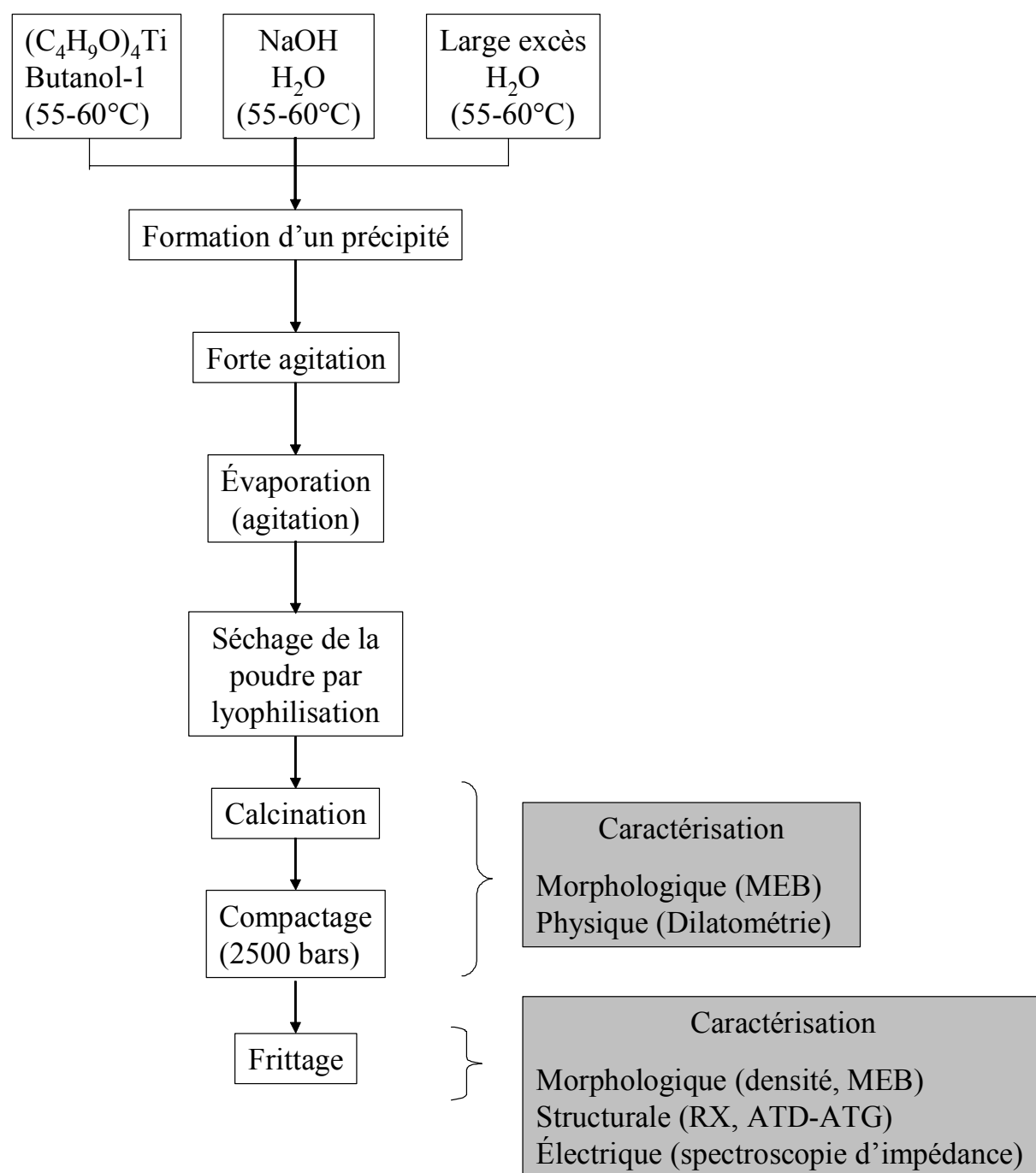


Figure IV-2 : Organigramme de préparation des titanates par voie sol-gel

B. Caractérisation de la phase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

1. Analyse par diffraction de rayons X

Pour réaliser cette étude physique par diffraction de rayons X, la poudre brute de synthèse a été calcinée sous air à des températures comprises entre 500° et 1100°C avec une vitesse de montée en température de 4°C/min et des durées du palier de calcination entre 2, 4, 10 et 16 heures. Les résultats sont présentés dans le tableau IV-4. Les spectres de diffraction de rayons X ont été effectués à température ambiante sur un appareil Siemens D500 avec une radiation $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$).

Remarque : dans les figures suivantes, seuls les pics les plus intenses de chaque phase ont été mis en valeur par des symboles.

Tableau IV-4: Evolution de la phase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ en fonction des conditions de calcination

Composé attendu	Conditions expérimentales	Phase détectée par DRX	Proportion (% en masse)
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	500-600°C/4h	Non cristallisée	
	700°C/4h	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ + phase inconnue	
	800°C/4h	Une phase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	
	800-900°C /4h		
	900°C/16h		
	1050°C/10h		
	1100°C/4h	Deux phases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ + $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	80-20
	1100°C/6h	Deux phases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ + $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	70-30

Ce tableau fait apparaître 4 domaines où des phases de titanates de sodium sont cristallisées.

- Pour une température inférieure ou égale à 600°C, aucune phase cristallisée n'est observée.
- Bien que faible à 700°C, nous observons la cristallisation de la phase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ identifiée par la fiche JCPDS n°31-1329. Notons qu'une phase secondaire n'a pas pu être identifiée (figure IV-3).

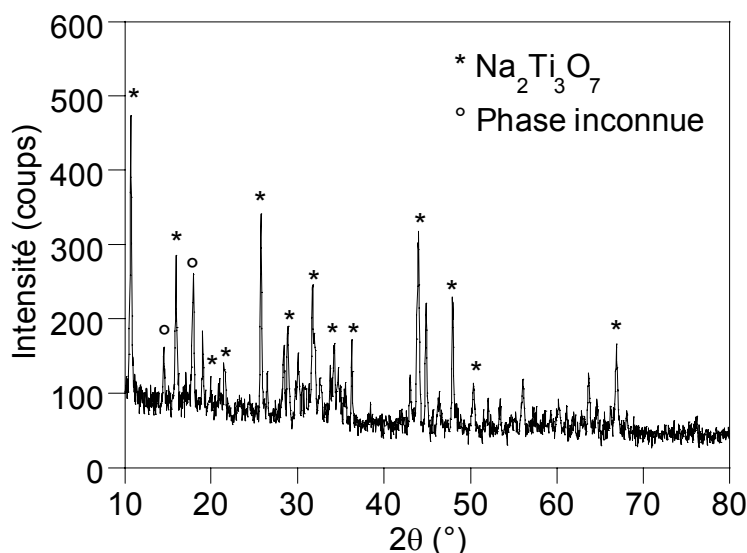
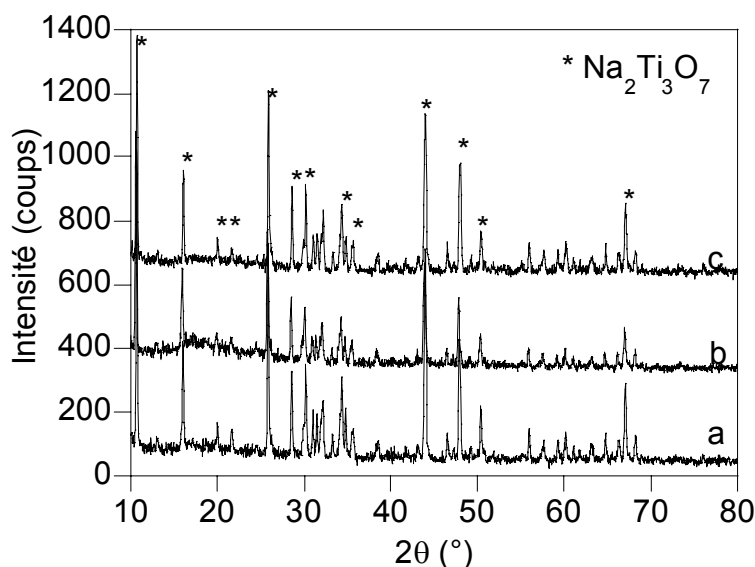


Figure IV-3 : Spectre de diffraction de rayons X de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ à 700°C

- Pour une température de calcination comprise entre 800° et 1050°C, seule la phase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ est observée (figure IV-4).



**Figure IV-4 : Spectres de diffraction de rayons X de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ à :
(a) 800° (b) 900° (c) 1050°C**

- Au-dessus de 1100°C, la phase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ se décompose partiellement en $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (figure IV-5). Par ailleurs, cette décomposition évolue avec la durée de calcination puisque la teneur de la phase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ passe de 80% pour 4 heures à 70% pour 6 heures. Ces proportions ont été déterminées à partir du rapport des

intensités des pics caractéristiques de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (11° et 16°) et de ceux de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (12° et 25°). Cette méthode semi-quantitative est décrite en détail dans le paragraphe *II.D.1* de ce chapitre.

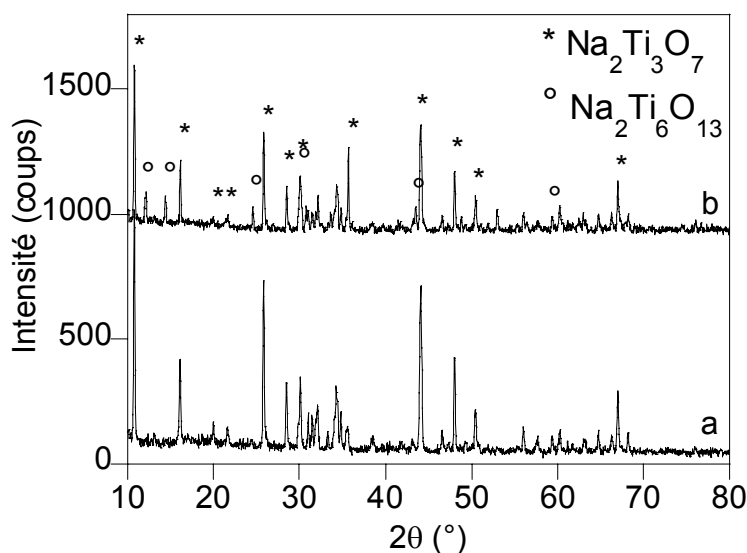


Figure IV-5 : Spectre de diffraction de rayons X de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ à : (a) 800° et (b) 1100°C

Cette analyse nous permet de définir la plage de température (800° à 1050°C) pour laquelle la phase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ est pure. Nos résultats diffèrent des travaux précédents [16, 17] sans doute à cause de la manière de sécher les matériaux à basse température, diminuant le risque de pertes d'éléments volatils (lyophilisation contre traitement thermique).

2. Etude dilatométrique

Afin d'étudier le processus de frittage du matériau, nous avons élaboré des pastilles. Après pressages uniaxial (moule de 8 mm de diamètre et une pression de 1000 bars pendant 1 minute) et isostatique (pression de 3000 bars pendant 10 minutes), ces pastilles ont été placées dans un dispositif ADAMEL LHOMARGY modifié pour suivre le processus de retrait intervenant au cours du frittage. Avant l'élaboration des pastilles, les poudres ont été traitées à différentes températures afin d'étudier l'influence de ce facteur sur le processus de frittage. Les résultats obtenus avec les poudres de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sont reportés dans la figure IV-6.

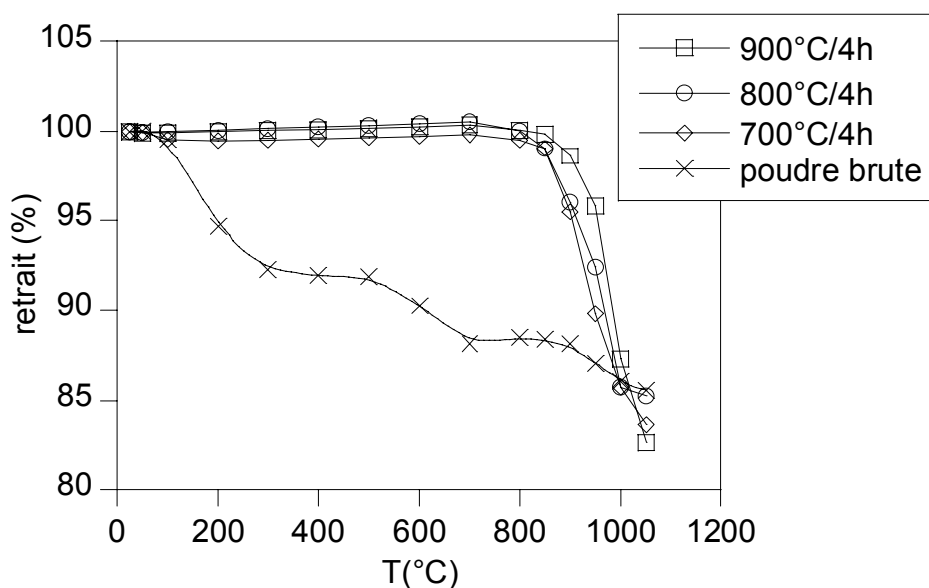


Figure IV-6 : Analyse dilatométrique pour une pastille crue et pour d'autres calcinées à 700°, 800° et 900°C

Avec la poudre non calcinée, deux processus de retrait sont observés, le premier à 150°C (premier point d'inflexion) et le second à environ 630°C (second point d'inflexion).

Avec la poudre calcinée à 500°C (résultat non présenté sur la figure IV-6), seul le deuxième processus de retrait est observé. La similitude du premier processus avec celui observé à des températures comparables dans le cas du NASICON nous amène à penser qu'il peut être dû à l'évaporation des solvants et la calcination des produits intermédiaires de réaction créés pendant la phase de condensation de la réaction sol-gel.

La nature physico-chimique du deuxième processus de retrait est plus délicate à interpréter. Cependant, au vu des résultats de l'analyse RX de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, il semble que la cristallisation de ce matériau intervienne aux environs de 630°C (la phase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ se forme entre 600 et 700°C) et nous verrons un peu plus loin (*cf. chapitre V.II.B.3*) que l'étude thermogravimétrique souligne une perte de masse à une température similaire.

Avec des poudres calcinées à des températures supérieures à 700°C, un seul phénomène de retrait est observable à environ 1000°C, il correspond au frittage. Pour obtenir des échantillons denses (85-90% de la densité théorique), une température de 1050°C et une durée de frittage de une heure ont été choisies, en particulier lors de l'étude des propriétés électriques. L'analyse de diffraction de rayons X d'un matériau élaboré avec ces paramètres ne montre aucune phase secondaire.

3. Etude thermogravimétrique: ATG-ATD

L'étude thermogravimétrique réalisée à l'aide d'une thermobalance SETARAM sur la poudre de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ est représentée sur la figure IV-7.

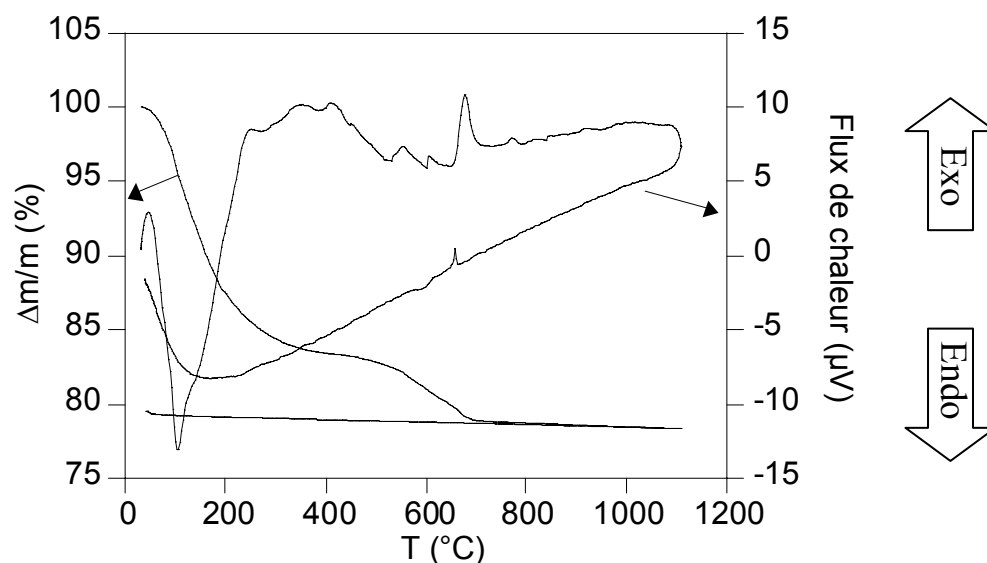


Figure IV-7 : Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) de la poudre crue de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Nous pouvons noter que les deux pertes de masse observées par l'analyse thermogravimétrique (ATG) qui correspondent à plusieurs pics en analyse thermique différentielle (ATD). La première perte de masse est importante, environ 15% de la masse totale, et intervient autour de 130°C. A cette température, l'ATD révèle simultanément un pic endothermique. Cela s'explique par l'évaporation de l'eau et du butanol, comme évoqué précédemment. Les pics exothermiques situés entre 200° et 400°C peuvent être attribués à la calcination des résidus organiques créés lors de la réaction.

La deuxième perte de masse intervient autour de 680°C et représente 5% de la masse totale. Le pic exothermique peut être attribué à la formation de la phase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. En effet, dans la partie précédente, l'analyse de diffraction de rayons X nous a permis d'identifier la formation de cette phase entre 600° et 700°C (*cf. tableau IV-4*) et ceci est conforté par l'étude dilatométrique (*cf. figure IV-6*).

Notons que la seconde perte de masse entre 580° et 680°C, prend effet en même temps que la cristallisation. Elle pourrait être due à l'élimination des groupements hydroxyles. En effet, il a été noté dans la littérature que ces groupes $-\text{OH}$ localisés en surface demandent une température élevée pour être éliminés [24, 25].

4. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage

Les effets du processus de frittage sur la microstructure des poudres ont été suivis par une analyse au microscope électronique à balayage (MEB). Nous avons ainsi travaillé sur des poudres de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ prétraitées à 800°C (au-dessous de la température de frittage) et à 1000°C (au-dessus de la température de frittage) pendant 4 heures et elles correspondent respectivement aux images (a) et (b) de la figure IV-8.

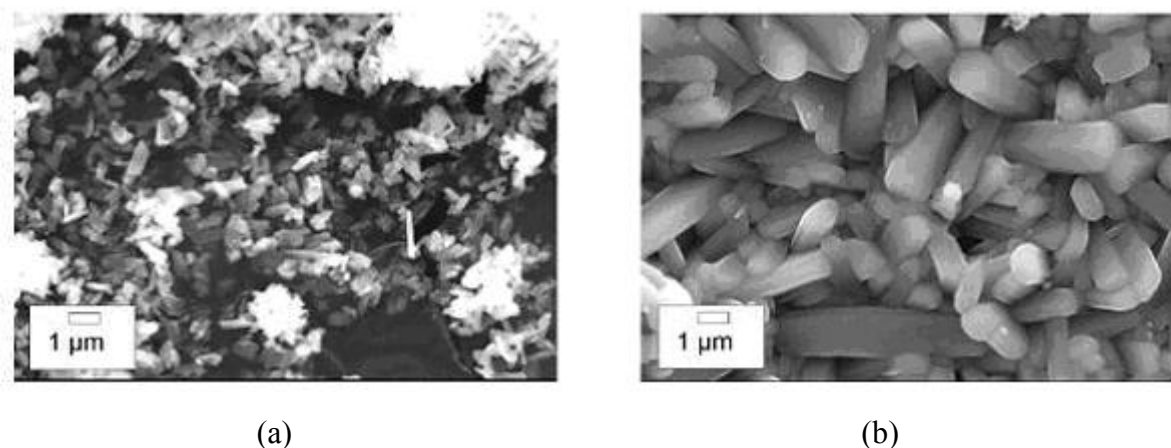


Figure IV-8 : Micrographie de poudres de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ calcinées à (a) 800°C et (b) 1000°C

La figure IV-8-(a) montre des agrégats mais ne nous permet pas de tirer des informations précises sur la taille des poudres.

La figure IV-8-(b) montre des formes polygonaux dont la taille est de l'ordre de quelques micromètres de longueur et de 500 nm d'épaisseur. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature pour des titanates de sodium frittés [12, 26].

Nous avons réalisé une étude sur des pastilles de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ préparées à partir d'une poudre prétraitée à 800°C . Ces pastilles ont été frittées à 1050°C pendant 1 ou 10 heures. Les images ont été réalisées sur la tranche de pastilles cassées (figure IV-9).

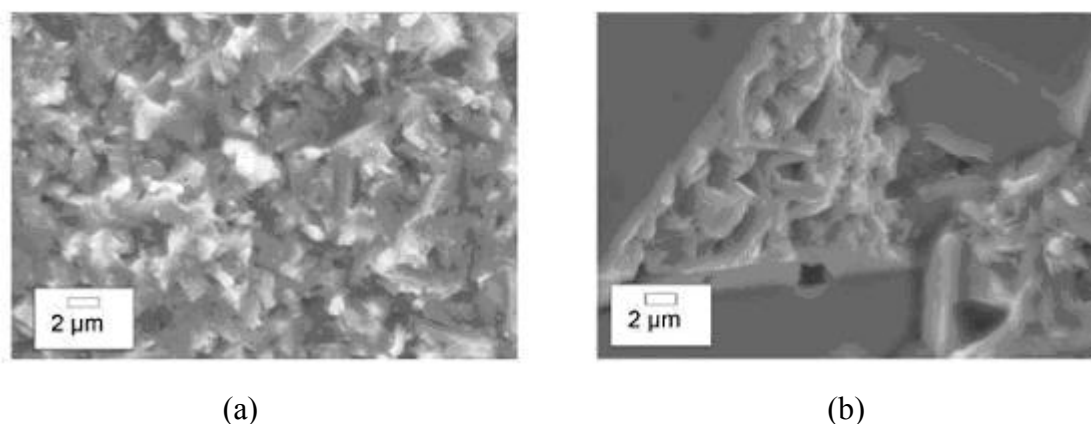


Figure IV-9 : Micrographie de pastilles de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ frittées à 1050 °C pendant (a) 1 heure et (b) 10 heures

La figure IV-9-(a) est caractéristique d'un frittage par coalescence des grains. La figure IV-9-(b) montre quant à elle la présence de structures massives de dimensions supérieures à 15 µm. Il est probable que l'organisation polygonale observée sur la figure IV-9-(a) soit liée à ces structures massives.

Il est important de noter que, dans ces deux cas (figure IV-9), nous avons obtenu des pastilles avec des densités supérieures à 90% de la valeur totale. Elles ont été déterminées par la mesure des facteurs géométriques ou par pycnométrie.

On peut penser que la modification de la microstructure en fonction du temps de frittage pourrait avoir des conséquences sur les propriétés électriques des matériaux.

5. Propriétés électriques

La caractérisation électrique de ce matériau a été réalisée par spectroscopie d'impédance électrochimique sur des cellules symétriques à deux électrodes. Ces cellules ont été placées dans une enceinte (gaine d'alumine) à l'intérieur d'un four régulé en température (entre 100° et 700°C). Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé des électrodes de platine déposées par peinture (308A Demetron GmbH) ou par pulvérisation cathodique.

Pour contrôler l'atmosphère de travail, l'alimentation en gaz par balayage a été assurée par des bouteilles d'air reconstitué, d'argon ou d'oxygène pur.

Pour certaines expériences, la teneur en oxygène dans l'argon a été ajustée par une pompe électrochimique à oxygène et son contrôle effectué par une jauge électrochimique à oxygène. Nous avons pu ainsi travailler dans une gamme de pressions partielles d'oxygène comprise entre 10^{-5} et 10^{-1} bar.

En ce qui concerne les mesures des propriétés électriques des matériaux, elles ont été faites à l'aide d'un analyseur d'impédance HP 4192A qui couvre le domaine des hautes fréquences (entre 13 MHz et 5 Hz). Les diagrammes d'impédance ainsi obtenus ont été modélisés à l'aide des logiciels Zview® (Scribner) et/ou Equivcrt® (Boukamp).

Sur les diagrammes d'impédance de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (figure IV-10), les contributions des grains et des joints de grains ne sont pas suffisamment déconvoluées (fréquences caractéristiques trop proches) pour déterminer la conductivité du volume. Seule la résistance totale (intersection du diagramme avec l'axe des réels à basse fréquence) a pu être déterminée pour le calcul de la conductivité totale du matériau. La figure IV-10 donne un aperçu des diagrammes que nous avons obtenus lors de cette étude.

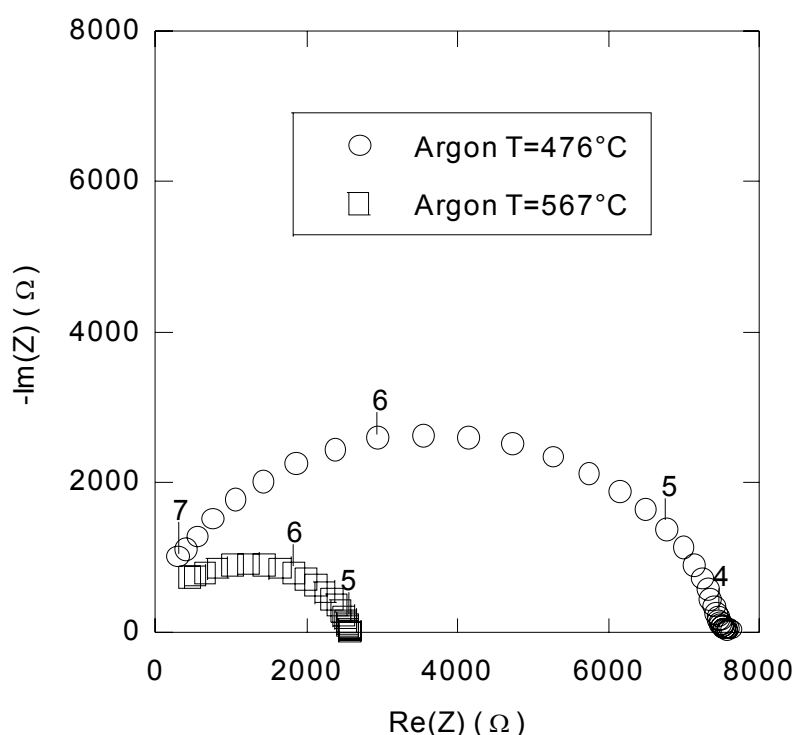


Figure IV-10 : Spectres d'impédance de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ fritté à 1050°C pendant 1 heure à 475° et 567°C

a) Pastilles frittées pendant 1 heure

Dans le cas des pastilles frittées une heure, nous pouvons remarquer que le diagramme comporte un seul arc de cercle à haute fréquence quelle que soit la température (figure IV-10). Cet arc de cercle à haute fréquence est indépendant de la pression partielle d'oxygène cependant il apparaît déformé, sans doute à cause de la présence des joints de grains. Les valeurs de conductivité sont calculées à partir des résistances totales et sont portées en coordonnées d'Arrhenius dans la figure IV-11 pour les trois atmosphères utilisées pour

l'étude. Une énergie d'activation est donnée à partir du calcul de la pente moyenne des droites. Dans le cas de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, cette énergie d'activation est de l'ordre de 0,71 eV. Cette valeur est proche de celle trouvée par Pal *et al.* [27, 28] pour $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ pur (0,73 eV) mais elle s'écarte de celle déterminée par Ramirez-Salgado *et al.* [16, 17] pour un mélange $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (0,62 eV).

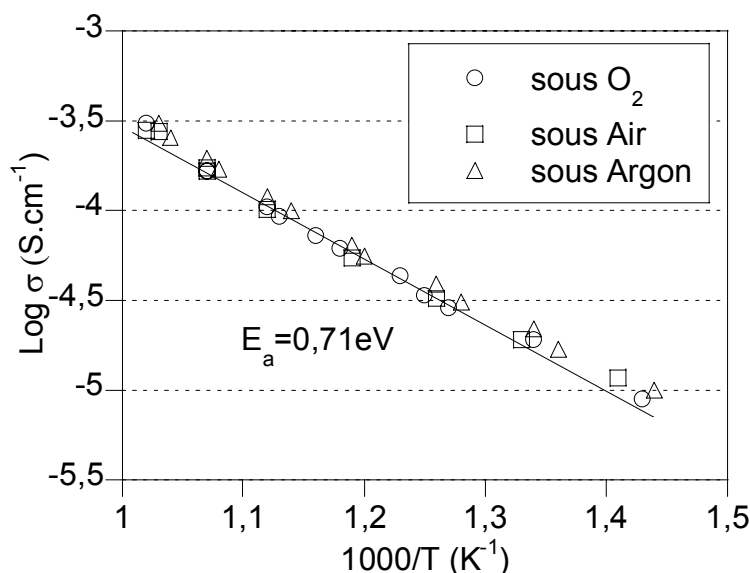


Figure IV-11 : Conductivité électrique de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ fritté 1 heure à 1050°C en fonction de la température sous (○) oxygène, (□) air et (Δ) argon

Sur la figure IV-11, il apparaît clairement que les valeurs de conductivité sont similaires, quelle que soit l'atmosphère de travail: argon, air et oxygène pur. Il semble donc que ce matériau n'ait pas de dépendance vis à vis de la pression d'oxygène. Pour vérifier ce dernier point, nous avons utilisé un montage pompe-jauge pour tester des pressions partielles d'oxygène comprises entre la quantité résiduelle contenue dans l'argon commercial et celle de l'air. Cette expérience a été effectuée pour trois températures (426°, 520° et 616°C) et dans une gamme de pressions partielles d'oxygène comprise entre 10^{-5} et 10^{-2} bar. Les valeurs de la conductivité sont reportées dans la figure IV-12 en fonction du logarithme de la pression d'oxygène.

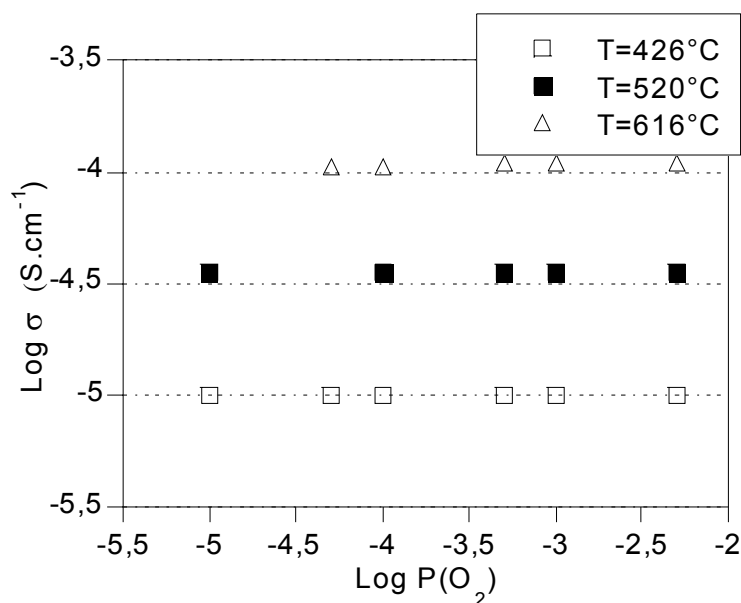


Figure IV-12 : Influence de la pression partielle d'oxygène sur la conductivité de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ fritté à 1050°C pendant 1 heure

Pour les trois températures testées, nous observons que les valeurs de conductivités restent inchangées dans cette gamme de pressions. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ se comporte donc comme un matériau purement ionique avec une conduction très vraisemblablement par les ions Na^+ .

b) Pastilles frittées pendant 10 heures

Cette étude de conductivité sous différentes températures et atmosphères a été répétée sur des pastilles frittées pendant dix heures afin de voir si les différences morphologiques observées par MEB pouvaient altérer les propriétés électriques du matériau.

Les spectres d'impédance sous ces atmosphères de travail sont de la même forme que pour le matériau fritté pendant une heure.

Comme précédemment, nous avons procédé à la mesure de la conductivité pour les trois atmosphères de travail citées. Les résultats obtenus sont reportés dans la figure IV-13.

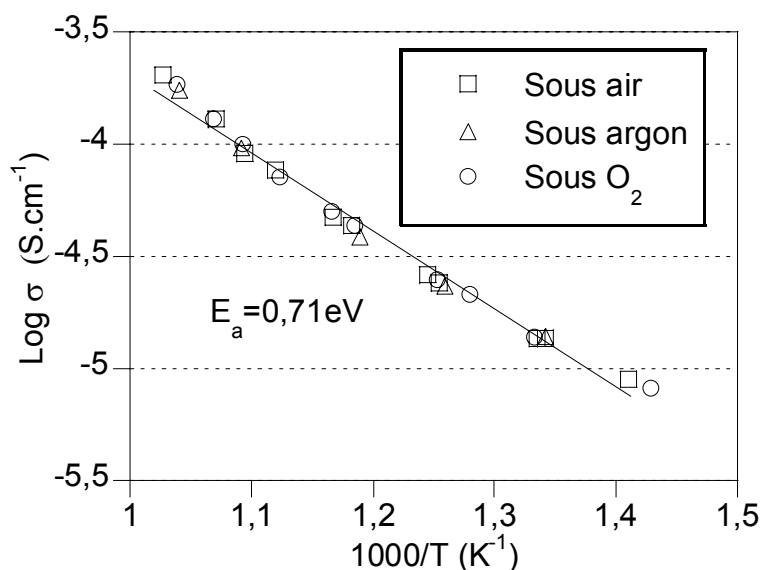


Figure IV-13 : Conductivité électrique de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ fritté pendant 10 heures en fonction de la température sous (○) oxygène, (□) air et (Δ) argon

Comme le montre la figure IV-13, le comportement électrique de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ fritté pendant 10 heures est similaire pour les trois gaz d'étude. Nous obtenons ainsi des droites d'Arrhenius identiques pour cet échantillon et l'énergie d'activation moyenne associée à ces droites est de l'ordre de 0,71 eV. Cette valeur est identique à celle trouvée pour le matériau fritté pendant une heure. Le mécanisme de conduction élémentaire ne se trouve donc pas altéré par la durée du frittage.

Afin de vérifier cette affirmation, nous avons procédé à des mesures de conductivité en fonction de la pression partielle d'oxygène. Les températures d'étude varient entre 475° et 688°C et la gamme de pressions se situe entre 10^{-5} et 10^{-2} bar. La figure IV-14 représente les résultats obtenus dans ces conditions.

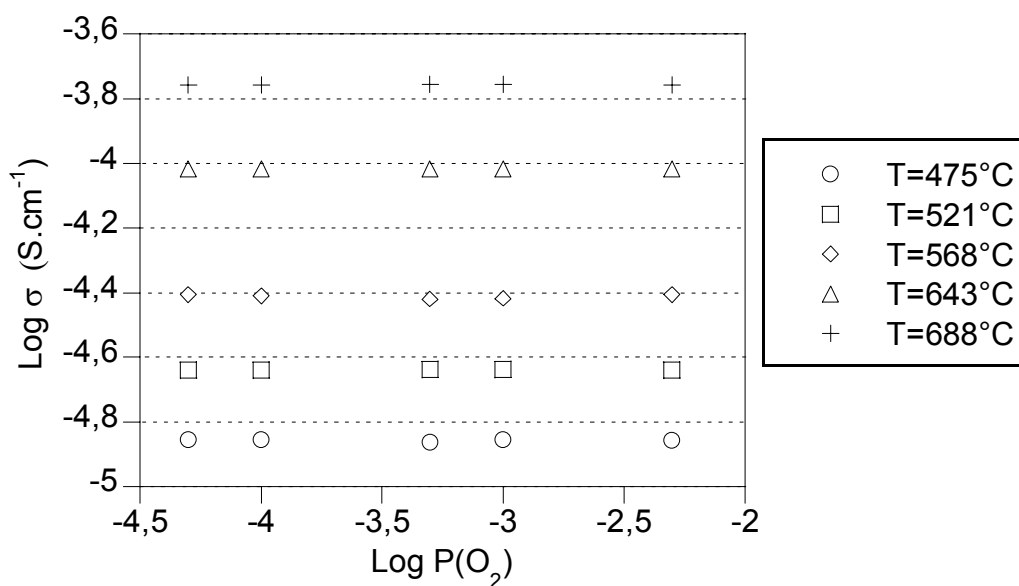


Figure IV-14 : Influence de la pression partielle d'oxygène sur la conductivité de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ fritté à 1050°C pendant 10 heures

Dans ce cas, aucun effet n'a été observé sur la mesure des résistances en fonction de la pression partielle d'oxygène. A l'instar du matériau fritté pendant 1 heure, cette dernière n'affecte en aucun cas les propriétés électriques du matériau fritté pendant 10 heures.

La même conclusion avait été donnée pour le matériau fritté pendant une heure. Nous pouvons conclure que $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ présente majoritairement une conduction ionique.

A priori nous n'observons pas de modification fondamentale sur la conduction mais nous pouvons remarquer que les valeurs de la conductivité, par exemple sous air (figure IV-15), pour le matériau fritté 10 heures sont plus faibles que pour celui fritté une heure.

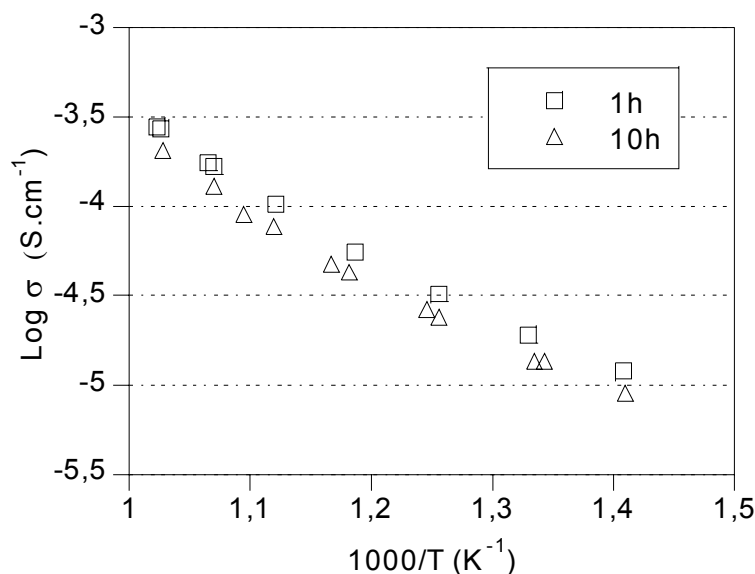


Figure IV-15 : Comparaison de la conductivité sous air entre $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ fritté à 1050°C pendant (□) 1 heure et (Δ) 10 heures

La modification de la microstructure observée lors de l'étude par MEB permet d'expliquer ce point. En effet, le matériau fritté pendant 10 heures présente de larges blocs et ceux-ci peuvent être à l'origine soit d'un changement des chemins de conduction au sein du matériau, soit d'un changement du mécanisme de conduction.

Puisque les valeurs de l'énergie d'activation sont identiques ($E_a = 0,71 \text{ eV}$), on peut penser que le mode de conduction est inchangé. Par ailleurs, la formation des structures micrométriques observées sur le matériau fritté pendant 10 heures (figure IV-9) pourrait entraîner un allongement des chemins de conduction ce qui augmenterait la résistance et se traduirait par un abaissement des valeurs de conductivité calculées.

C. Caractérisation de la phase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

1. Analyse par diffraction de rayons X

La poudre brute de synthèse a été directement calcinée sous air à des températures comprises entre 500° et 1100°C avec une vitesse de $4^\circ\text{C}/\text{min}$ et une durée de calcination entre 4 et 16 heures. Les résultats sont présentés dans le tableau IV-5. Les diffractogrammes ont été effectués à température ambiante sur un dispositif Siemens D500 avec une radiation $\text{Cu } K_{\alpha_1}$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$).

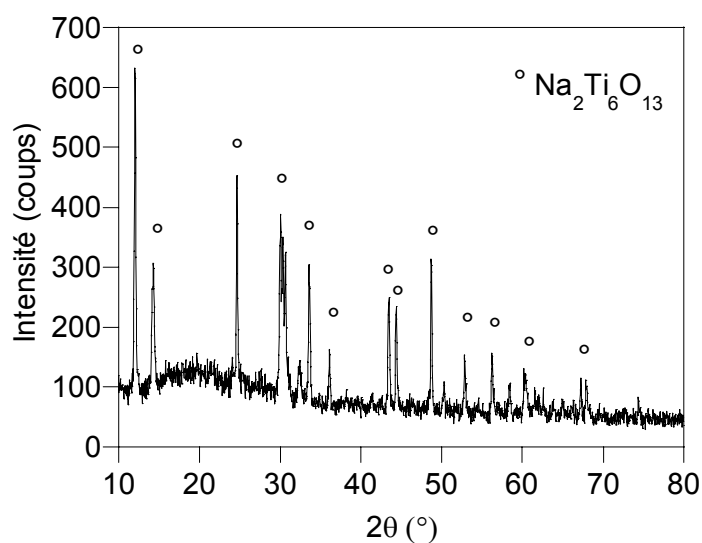
Remarque : Dans les figures suivantes, seuls les pics les plus intenses de chaque phase ont été mis en valeur par des symboles.

Tableau IV-5: Evolution de la phase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ en fonction de conditions de calcination

Composé attendu	Conditions expérimentales	Phase détectée par DRX
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	500°C/4h	Non cristallisée
	600-700°C/4h	Une phase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$
	800°C /4h	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13} + \text{TiO}_2$ (rutile)
	900-1000°C/4h	
	1000°C/16h	
	1050°C/10h	
	1100°C/4h	
	1100°C/6h	

Le tableau révèle trois domaines sur l'étude de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$:

- Pour une température inférieure ou égale à 600°C, aucune phase cristallisée n'est observée.
- A 600°C, nous observons la cristallisation de la phase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ identifiée grâce à la fiche JCPDS n° 73-1398 (figure IV-16).

**Figure IV-16 : Spectre de diffraction de rayons X de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ à 600°C**

- Au delà de 800°C , une nouvelle phase est observée dans les clichés de diffraction de rayons X (figure IV-17). Cette structure est caractérisée par les pics se situant à $2\theta = 28^\circ$ et $2\theta = 55^\circ$. Nous avons pu indexer ces pics grâce à la fiche JCPDS n° 65-190 correspondant à TiO_2 sous la forme rutile.

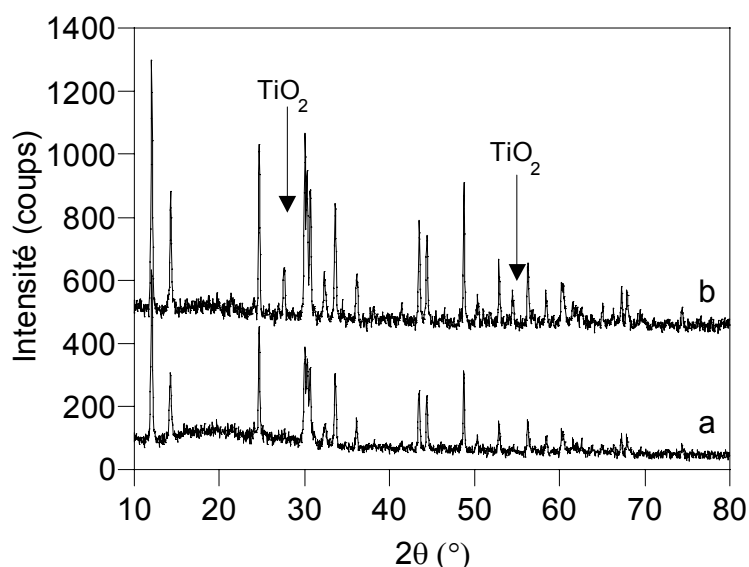


Figure IV-17 : Spectre de diffraction de rayons X de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ à (a) 700°C et (b) 800°C

La présence de TiO_2 avait déjà été soulignée dans la littérature par Pasierb *et al.* [29] lors de la synthèse de ce même titanate de sodium par une réaction à l'état solide et par Ramirez-Salgado *et al.* [16, 17] lors d'une synthèse par voie sol-gel. Nous avons pu remarquer que la proportion en volume entre $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ et TiO_2 n'évolue ni avec le temps de calcination ni avec la température.

En effet, le tableau IV-6 rend compte de la proportion en volume de ces deux composés dans le mélange. Ce ratio est estimé à partir du rapport des intensités intégrées du plan (100) ($2\theta = 12^\circ$ pour $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ et $2\theta = 25^\circ$ pour TiO_2), les plus fortes, appartenant à chacune des deux phases de même symétrie.

Tableau IV-6 : Teneur en TiO_2 dans les mélanges en fonction des conditions expérimentales de calcination

Conditions expérimentales	TiO_2 (% volume)
800°C /4h ou 10h	21
900°C /4h ou 10h	19
1000°C /4h ou 10h	21
1050°C /4h ou 10h	19
1100°C /4h ou 10h	20

Ces résultats diffèrent de ceux obtenus par Ramirez *et al.* [16, 17] qui n'ont testé qu'une seule température de frittage et ont observé une importante proportion de TiO_2 (environ 30%). On peut attribuer cette différence à la nouvelle méthode de séchage utilisée dans notre travail (lyophilisation).

2. Etude dilatométrique

Afin de déterminer les paramètres de frittage, des pastilles de 8 mm de diamètre ont été pressées dans les mêmes conditions que l'étude de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (*cf. chapitre IV.II.B.2.*). Ces pastilles ont été placées dans un appareil ADAMEL. Nous avons choisi de travailler sur des poudres traitées à différentes températures pour déterminer l'influence de la température de calcination sur le frittage. Les résultats obtenus avec les poudres de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sont représentés dans la figure IV-18.

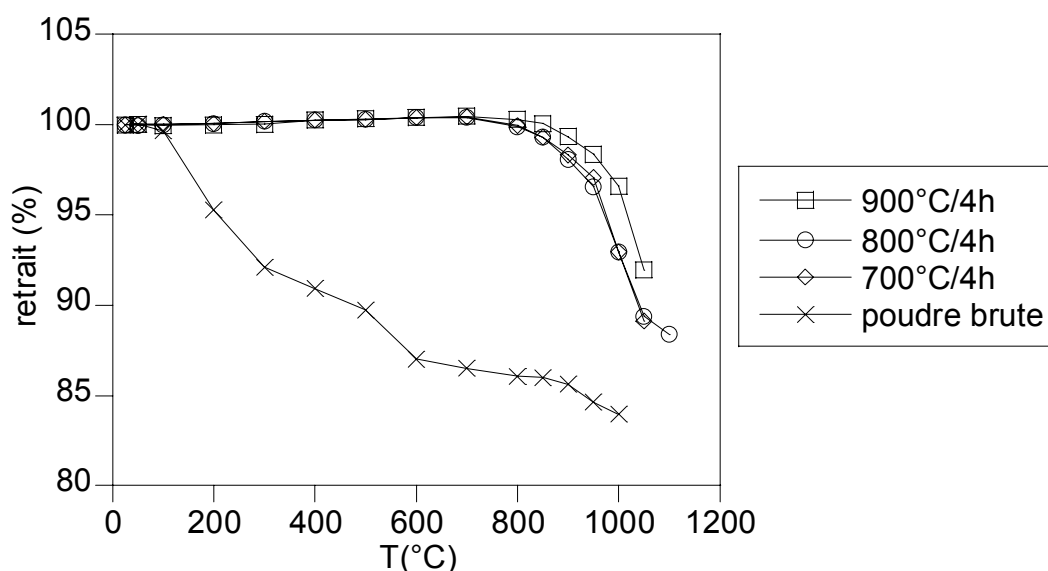


Figure IV-18 : Analyse dilatométrique de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ pour une pastille crue et pour d'autres calcinées à 700°, 800° et 900°C

Avec la poudre brute de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, deux processus de retrait sont observés, comme dans le cas de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Cependant, le premier processus (température inférieure à 200°C) est moins marqué. Ces deux processus ont la même signification que pour le cas précédent (figure IV-6). Le premier processus semble être dû à l'évaporation des solvants et à la calcination des produits intermédiaires de réaction créés pendant la phase de condensation de la réaction sol-gel. La nature physico-chimique du deuxième processus de retrait est attribuée à la cristallisation de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

Pour les poudres chauffées au-delà de 700°C , les courbes sont similaires et ne présentent qu'un seul phénomène. Un fort retrait est observé pour toutes ces courbes à partir d'une température de 820°C . A cette même température, la courbe obtenue sur la poudre crue présente, elle aussi, un retrait qui est sans nul doute le résultat du mécanisme de frittage.

Un recuit à 1050°C pendant 2 heures a été choisi pour la suite de notre travail afin d'obtenir des pastilles suffisamment denses. Mais à cette température, le titanate de sodium n'est pas pur comme le montre l'analyse de diffraction de rayons X et contient une proportion non négligeable de TiO_2 . Il n'est donc pas possible d'obtenir la phase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ pure et dense, c'est pourquoi nous appellerons par la suite ce mélange $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$.

3. Etude thermogravimétrique: ATG-ATD

L'étude thermogravimétrique réalisée à l'aide d'une thermobalance SETARAM sur la poudre de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ est représentée dans la figure suivante (figure IV-19). Cette manipulation a été faite sous air avec une rampe de température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ dans la gamme $30^\circ\text{-}1100^\circ\text{C}$.

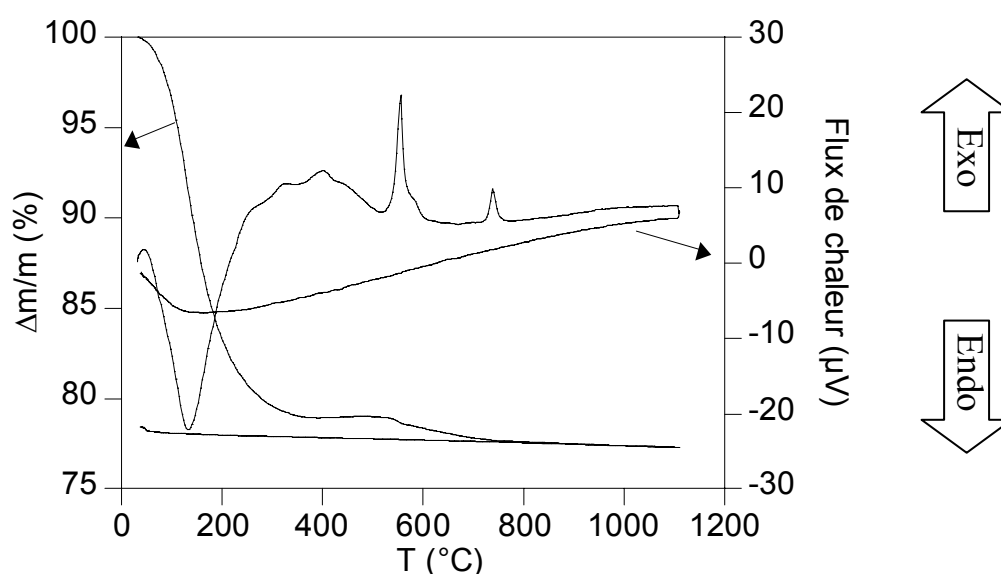


Figure IV-19 : Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) de la poudre crue de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$

Avec la poudre brute de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$, trois étapes sont observées sur l'ATG et plusieurs pics sur l'ATD.

Sur le signal ATG, la première perte de masse intervient vers 130°C et correspond à 21% de la masse totale. Cette perte est également à relier au phénomène d'évaporation

comme dans le cas de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Simultanément, un pic endothermique apparaît sur l'enregistrement ATD, ce qui va dans le même sens d'interprétation. Comme dans le cas de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, on retrouve des pics exothermiques entre 200° et 400°C qui sont dus à la calcination des résidus organiques.

La seconde perte de masse correspondant à 1,3% de la masse totale se situe à environ 560°C. A cette même température, un pic exothermique prend place. Le croisement de ces informations avec la diffraction de rayons X (tableau IV-5) nous permet d'attribuer ce phénomène à la cristallisation de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

Une troisième perte de masse de l'ordre de 0,5% de la masse totale a été observée à 730°C. Mais c'est surtout un pic exothermique en ATD qui a retenu notre attention. Si l'on se réfère à l'analyse de rayons X, une deuxième phase a été identifiée pour une température supérieure à 700°C (tableau IV-5): il s'agissait de la phase TiO_2 sous sa forme rutile. Nous pouvons donc attribuer ce dernier pic exothermique à la cristallisation de TiO_2 au sein de la poudre brute de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

Comme dans le cas de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, la seconde perte de masse autour de 580°-630°C, intervenant en même temps que la cristallisation de la phase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, pourrait être due à l'élimination des groupements hydroxyles [24, 25].

4. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage

Les effets du processus de frittage sur la microstructure des poudres ont, là aussi, été suivis par une analyse au microscope électronique à balayage. Nous avons ainsi travaillé sur des poudres de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ prétraitées à 800°C (au-dessous de la température de frittage) et à 1000°C (au-dessus de la température de frittage). Ces poudres ont été chauffées pendant 4 heures aux températures citées ci-dessus et correspondent respectivement aux images (a) et (b) de la figure IV-20.

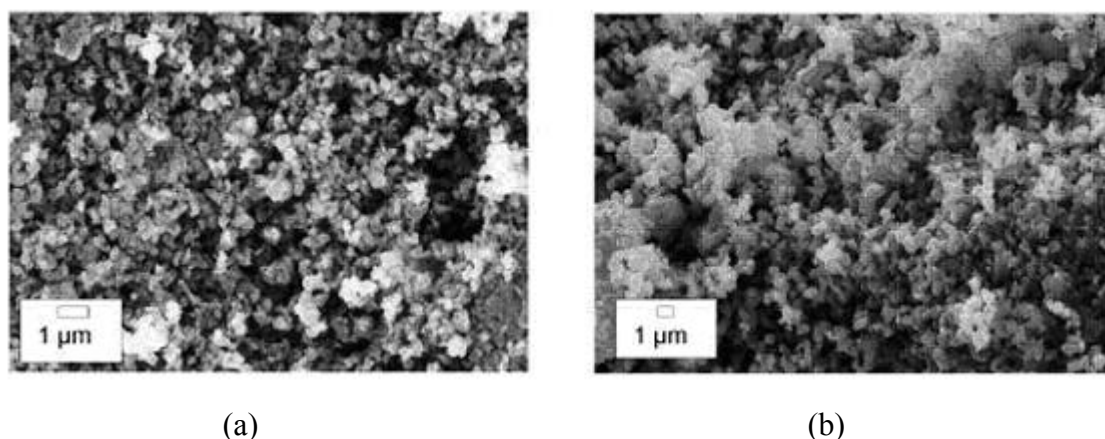


Figure IV-20 : Micrographie de poudres de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ calcinées à : (a) 800° et (b) 1000°C

Au dessus de la température de frittage (figure IV-20-(b)), nous observons un processus classique de frittage. Les grains grossissent avec la température et s'agglomèrent. Notons que nous n'avons pas obtenu la structure polygonale observée dans le cas de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (figure IV-8).

Nous avons réalisé une étude sur des pastilles de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ préparées à partir d'une poudre prétraitée à 800°C puis frittées à 1050°C pendant 2 heures et 10 heures. Les images ont été réalisées sur la tranche de pastilles cassées (figure IV-21).

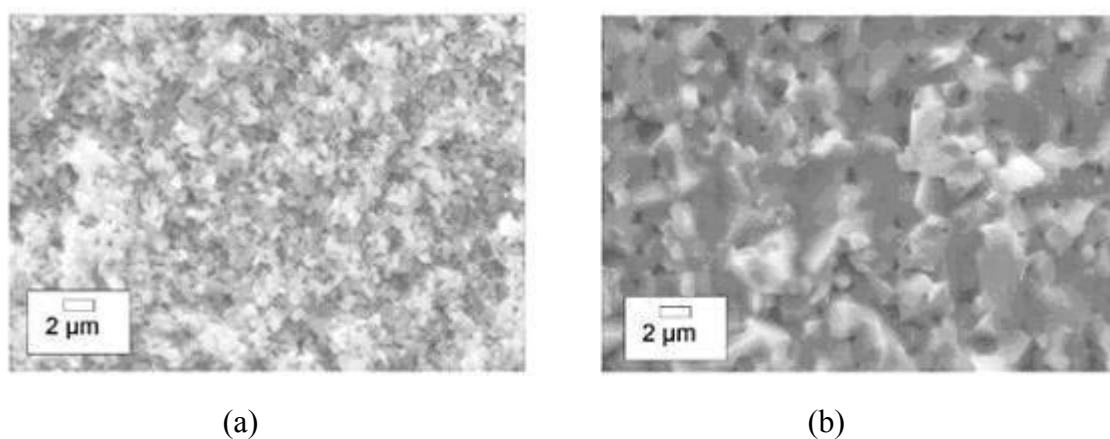


Figure IV-21 : Micrographie de pastilles de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ frittées à 1050 °C pendant (a) 2 heures et (b) 10 heures

La figure IV-21-(a) présente des agglomérats de forme sphérique. Ces agglomérats ont une taille de l'ordre de 0,5 µm. Quand on augmente le temps de chauffage de 2 à 10 heures, un phénomène de grossissement et de coalescence de ces agglomérats sphériques correspond à un matériau fritté. Nous ne retrouvons pas les larges blocs observés dans le cas de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ayant subi le même traitement (figure IV-9-(b)).

5. Propriétés électriques

Comme nous l'avons vu dans l'analyse MEB, il apparaît une modification de la microstructure du matériau en fonction du temps de frittage. Nous avons donc décidé de tester les propriétés électriques sur des pastilles frittées pendant deux heures ou pendant dix heures à 1050°C . A cette température, la phase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ pur n'existant pas, nous avons alors dû tenir compte de la phase TiO_2 lors de l'analyse des propriétés électriques.

Comme dans le cas de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, les mesures d'impédance ont été réalisées en mode symétrique sous différentes atmosphères gazeuses.

a) *Pastilles frittées pendant 2 heures :*

Notons que les diagrammes d'impédance représentés dans le plan de Nyquist présentent une seule boucle à haute fréquence quelles que soient l'atmosphère et la température étudiées. Les valeurs de la conductivité sont donc calculées à partir des résistances totales mesurées sur ces diagrammes d'impédance et elles sont portées en coordonnées d'Arrhenius dans la figure IV-22 pour les trois atmosphères d'étude. Dans le cas de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$, l'énergie d'activation déterminée est de l'ordre de $0,85\text{ eV}$ sous air et sous oxygène.

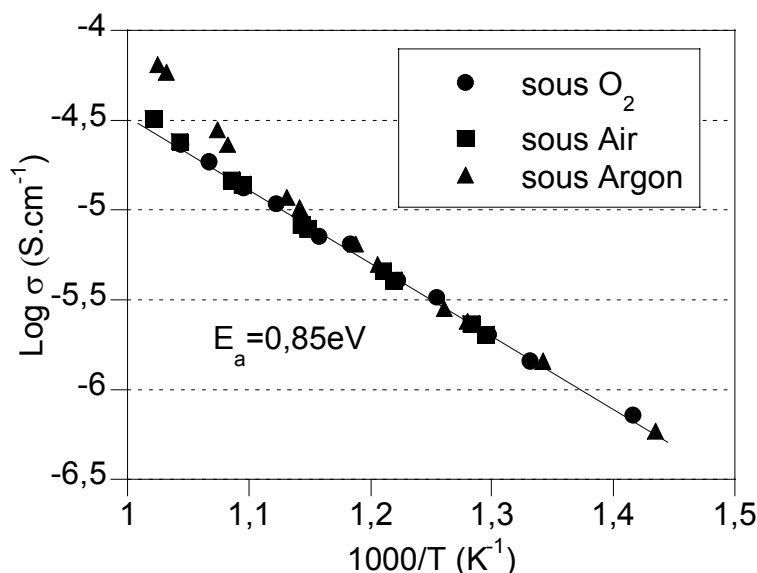


Figure IV-22 : Conductivité électrique de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ en fonction de la température sous (●) oxygène, (■) air et (▲) argon

Comme le montre la figure IV-22, une différence est observable sous argon par rapport à l'air et l'oxygène. Les valeurs de conductivité sous argon semblent être décrites par

deux pentes : une première, à basse température, semblable à celles obtenues sous air et sous oxygène puis une seconde plus forte pour des températures supérieures à 630°C . Cette différence est probablement à relier à la présence de TiO_2 qui est un conducteur électronique pour les faibles pressions partielles d'oxygène.

Nos valeurs sont en bon accord avec les travaux de Pasierb *et al.* [29] qui ont également utilisé la spectroscopie d'impédance électrochimique pour caractériser un mélange (1:6 en mole) de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ sous forme de pastilles ou sous forme de couches minces déposées sur du NASICON. Ramirez-Salgado *et al.* [16, 17] ont obtenu une conductivité électrique similaire à la notre pour un mélange $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ (70%-30% en volume).

Cependant, nos résultats diffèrent fortement de ceux obtenus par des mesures basées sur la méthode de Van der Pauw [3].

Pour déterminer l'effet de la pression partielle d'oxygène, nous avons réalisé une étude sur le matériau fritté pendant une heure avec un montage pompe-jauge électrochimique dans la gamme de pressions partielles comprises entre 10^{-5} et 10^{-2} bar. Les résultats sont reportés dans la figure IV-23 pour trois températures : 526° , 616° et 661°C . Ces trois températures ont été choisies selon leur position dans les différents domaines du diagramme d'Arrhénius : l'une se situe là où la conductivité est constante quelle que soit l'atmosphère, une autre à l'intersection des deux droites et la dernière lorsque la conductivité devient plus élevée (sous argon).

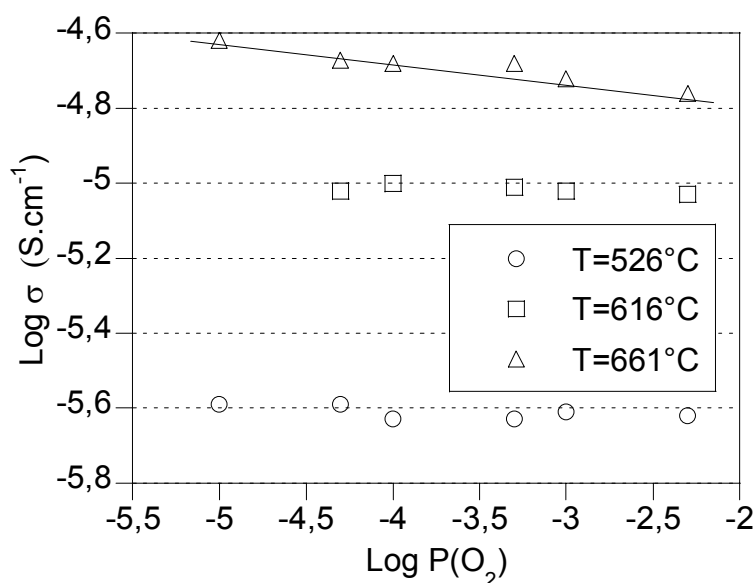


Figure IV-23 : Influence de la pression partielle d'oxygène sur la conductivité de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ fritté à 1050°C pendant 2 heures

Cette figure montre clairement que pour des températures supérieures à 620°C , il existe une dépendance vis à vis de l'oxygène dans la gamme de pressions partielles étudiée. Mais si l'on se réfère à la figure IV-22, on voit que la valeur de la conductivité à 661°C est plus élevée sous argon que sous air ou sous oxygène. Le logarithme de la conductivité (en $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) est - 4,57 sous argon et devient - 4,77 sous air ou oxygène. Dans la figure IV-23, on retrouve la même valeur pour une pression partielle de l'ordre de 10^{-2} bar et elle passe à environ - 4,6 pour une pression partielle de 10^{-5} bar.

Pour des températures inférieures à 600°C , il n'y a pas d'effet de la pression partielle d'oxygène. Ce dernier résultat est en accord avec l'étude de la conductivité en fonction de la nature des gaz (cf. figure IV-22).

b) Pastilles frittées pendant 10 heures :

Pour connaître l'influence de la durée de frittage sur $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$, nous avons fritté une pastille à 1050°C sur une plus longue durée (10 h) et étudié ses propriétés électriques (figure IV-24). Comme dans le cas du matériau fritté 2h (cf. figure IV-22), nous observons une dépendance linéaire du logarithme de la conductivité avec la température pour les mesures faites sous air et sous oxygène. La même rupture de pente est observée à haute température lorsque les mesures sont réalisées sous argon.

L'énergie d'activation a pu être calculée à partir de la pente des courbes sous air et sous oxygène et sa valeur est de l'ordre de 0,68 eV

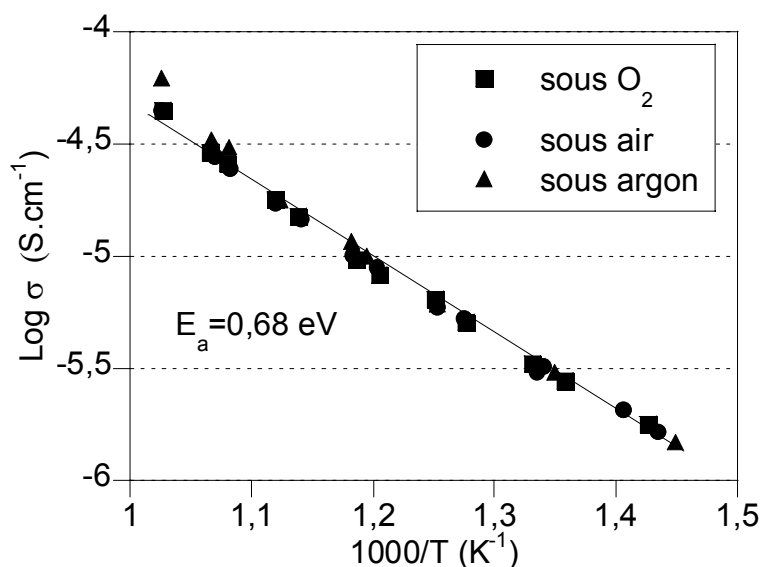


Figure IV-24 : Conductivité électrique de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ fritté à 1050°C pendant 10 heures en fonction de la température sous (■) oxygène, (●) air et (▲) argon

Les énergies d'activation de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ sont différentes selon la durée de frittage (0,85 eV pour une durée de 2 heures et 0,68 eV pour une durée de 10 heures) et les résistances électriques augmentent avec ce paramètre.

Comme le mélange $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ fritté pendant 2 heures présentait une dépendance à la pression partielle d'oxygène pour des températures supérieures à 620°C, nous avons alors mené une étude sur l'influence de l'oxygène sur $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ fritté pendant 10h. Les résultats pour quatre températures sont reportés dans la figure IV-25.

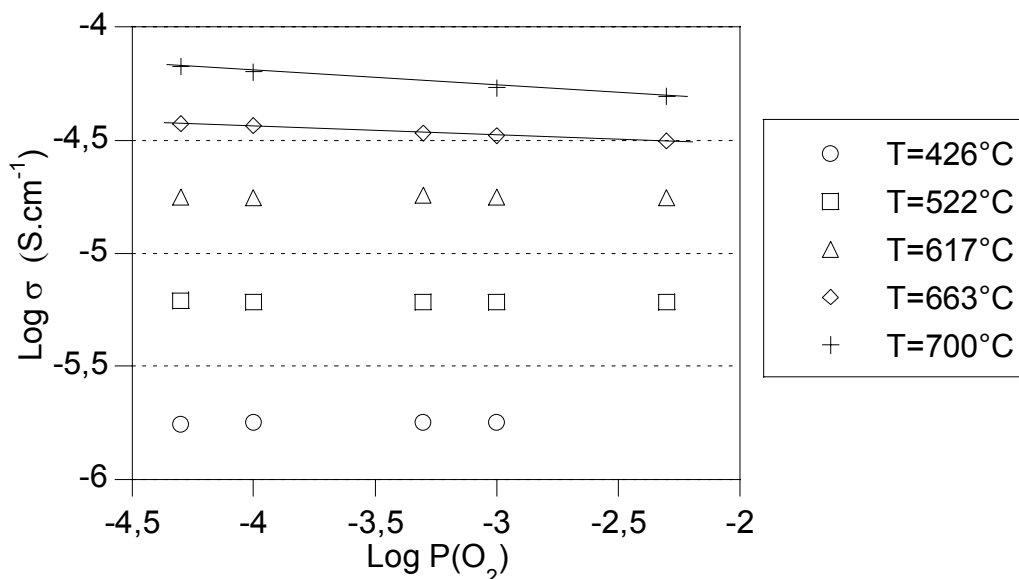


Figure IV-25 : Influence de la pression partielle d'oxygène sur la conductivité de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ fritté à 1050°C pendant 10 heures

Comme dans le cas du même matériau fritté pendant 2 heures (*cf. figure IV-23*), nous observons sur la figure IV-25 une dépendance de la conductivité vis à vis de la pression partielle d'oxygène pour des températures supérieures à environ 600°C. Nous attribuons cette dépendance à la présence de TiO_2 car il est admis que sa conductivité dépend de la pression partielle d'oxygène. Notons que le taux de TiO_2 ne progresse pas avec la durée du traitement thermique comme le montre le tableau IV-6.

La superposition des représentations d'Arrhenius réalisées sous air pour des matériaux frittés pendant 2 heures et 10 heures souligne deux phénomènes (figure IV-26) :

- Les pentes des droites sont sensiblement différentes et nous permettent d'évaluer les énergies d'activation à 0,85 eV pour le matériau fritté pendant 2 heures et à 0,68 eV pour celui fritté pendant 10 heures. L'augmentation de la durée de frittage abaisse considérablement la barrière énergétique du processus de conduction électrique de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$.

• Quelle que soit la température de l'étude, la conductivité est augmentée par la durée du frittage. Nous pouvons esquisser une explication de ce dernier phénomène en considérant l'influence de la microstructure du matériau avec la durée du frittage (figure IV-21). Nous avons alors observé une forte coalescence des grains qui favoriserait la conduction ionique.

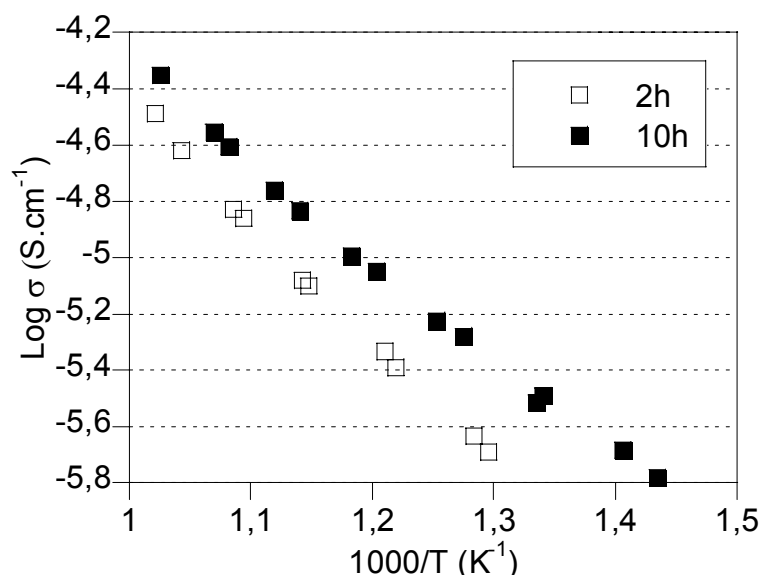


Figure IV-26 : Comparaison de la conductivité sous air entre $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ fritté à 1050°C pendant (□) 2 heures et (■) 10 heures

Dans le cas de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ fritté pendant 10 heures, les diagrammes d'impédance représentés dans le plan de Nyquist présentent une contribution supplémentaire pour des températures supérieures à 500°C qui se traduit par l'apparition d'une boucle à basse fréquence. Cette contribution est caractérisée par une capacité de l'ordre de $10^{-7} \text{ F.cm}^{-2}$ et une fréquence au sommet d'environ 10^3 Hz . Ramirez-Salgado *et al.* [17] ont aussi observé cette contribution pour des mélanges de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ et de TiO_2 . Récemment, Pasierb *et al.* [29] ont modélisé leurs résultats sur les mêmes matériaux avec une approche de type homogène du mélange $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ en considérant que les grains gardaient la même composition chimique que celle du volume global.

Dans notre travail, cette boucle additionnelle était trop petite pour pouvoir être identifiée mais nous avons supposé qu'elle découlait de la présence de TiO_2 . Nous pouvons conclure que $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ présente une conduction mixte (ionique et électronique) notamment pour les hautes températures et ceci quelle que soit la durée de frittage.

D. Caractérisation des mélanges Na₂Ti₃O₇-Na₂Ti₆O₁₃

Une des grandes originalité de notre travail a été de réaliser directement par voie sol-gel les mélanges des titanates de sodium Na₂Ti₃O₇ et Na₂Ti₆O₁₃ dans des proportions fixées dès la synthèse. Mais celles-ci doivent être vérifiées par un contrôle *a posteriori*. Dans ce qui suit, nous proposons une méthode permettant de déterminer les proportions réellement obtenues basée sur l'analyse des spectres de diffraction de rayons X.

1. Analyse de diffraction de rayons X

a) Méthode semi quantitative

La méthode semi quantitative proposée permet d'estimer la proportion entre les deux phases en présence: Na₂Ti₃O₇ et Na₂Ti₆O₁₃. Les proportions sont déterminées par le rapport entre les pics choisis pour leur forte intensité pour chacune des phases. Les pics retenus se situent à $2\theta = 10,5^\circ$ et $2\theta = 25,7^\circ$ pour Na₂Ti₃O₇ et à $2\theta = 11,8^\circ$ et $2\theta = 24,5^\circ$ pour Na₂Ti₆O₁₃. Les proportions sont alors calculées à l'aide des équations (1) et (2):

$$\%Na_2Ti_3O_7 = \frac{I_{10,5^\circ}(Na_2Ti_3O_7)}{I_{11,8^\circ}(Na_2Ti_6O_{13}) + I_{10,5^\circ}(Na_2Ti_3O_7)} \quad (1)$$

$$\%Na_2Ti_3O_7 = \frac{I_{25,7^\circ}(Na_2Ti_3O_7)}{I_{24,5^\circ}(Na_2Ti_6O_{13}) + I_{25,7^\circ}(Na_2Ti_3O_7)} \quad (2)$$

Dans la diffraction de rayons X, l'intensité des pics est proportionnelle au volume de matière interagissant avec le rayonnement. Or, nos deux titanates de sodium présentent des masses volumiques proches, de l'ordre de 3,44 g.cm⁻³ pour Na₂Ti₃O₇ et 3,51 g.cm⁻³ pour Na₂Ti₆O₁₃. Dans l'hypothèse où celles-ci sont prises comme égales, les proportions calculées par les équations (1) et (2) peuvent alors être exprimées en masse.

b) Etude des mélanges de phases pures

Pour valider cette méthode, des mélanges de phases pures isolées sont réalisés par pesée et caractérisés par diffraction de rayons X. Comme précisé dans le début du chapitre, la phase pure de Na₂Ti₃O₇ cristallise à 700°C et la phase pure de Na₂Ti₆O₁₃ peut être obtenue pour une température de 600°C. Afin d'obtenir des cristallisations suffisantes, les phases pures ont été traitées respectivement à 800°C et 700°C. Une température de 800°C n'a pu être

retenue pour $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ à cause de la présence de TiO_2 . Une fois les deux phases pures obtenues séparément, des mélanges ont été préparés dans différentes proportions massiques. Afin d'illustrer notre méthode semi-quantitative, nous avons proposé l'exemple suivant : une diffraction de rayons X a été faite sur un mélange de phases pures de composition 65% en $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ et 35% en $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. La figure IV-27 montre que seules les deux phases de titanates de sodium sont observables sans présence notable de TiO_2 .

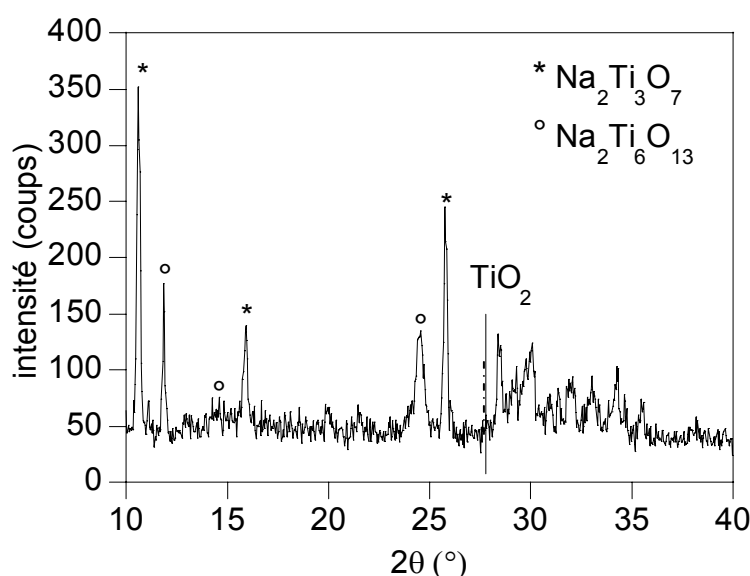


Figure IV-27: Spectre de diffraction de rayons X pour un mélange 65% $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -35% $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ réalisé à partir des phases pures

Les intensités des pics choisis sont reportées dans le tableau IV-7 et la composition massique peut être alors extraite en appliquant notre méthode semi-quantitative. La proportion moyenne calculée par la méthode semi-quantitative est très proche de la composition initiale réalisée par pesée.

Tableau IV-7 : Estimation de la composition des poudres d'un mélange 65% $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -35% $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ réalisé à partir des phases pures

Composé	2θ (°)	Intensité (coups)	Composition des poudres $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Résultat par la méthode semi-quantitative	
				$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	10,5	275	65%-35%	64,4	35,6
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	11,8	152			
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	24,5	134		64,3	35,7
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	25,7	243			

Un autre exemple est donné pour une nouvelle composition, 35% en $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ et 65% en $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ et les résultats figurent dans le tableau IV-8.

Tableau IV-8 : Estimation de la composition des poudres d'un mélange 35% $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -65% $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ réalisé à partir des phases pures

Composé	2θ (°)	Intensité (coups)	Composition des poudres $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Résultat par la méthode semi-quantitative	
				$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	10,5	260	35%-65%	32,9	67,1
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	11,8	550			
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	24,5	230		37,4	62,6
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	25,7	385			

Comme dans le cas précédent, la valeur moyenne du résultat obtenu par la méthode semi-quantitative conduit à une bonne évaluation des proportions.

Cette étude a alors été répétée sur d'autres compositions de mélanges et permet d'arriver à la figure IV-28 exprimant la proportion déduite par la méthode semi-quantitative en fonction des proportions obtenues par pesée.

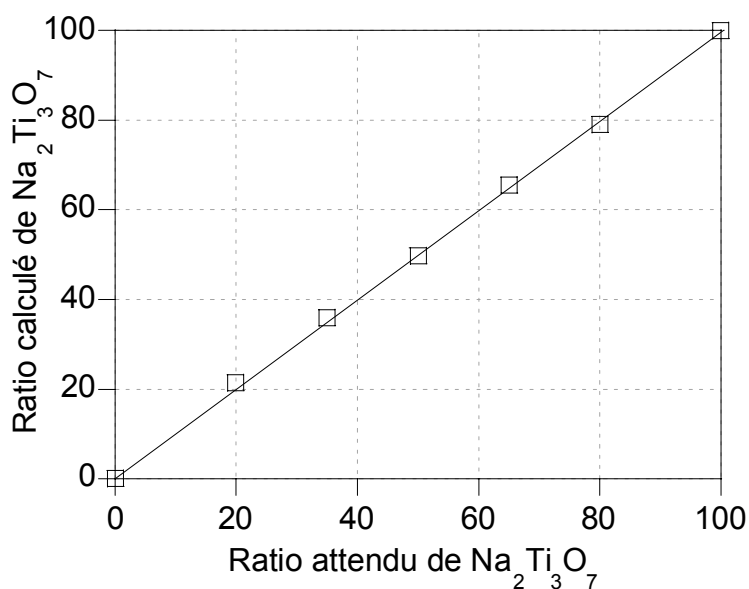


Figure IV-28 : Estimation de la proportion en $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ dans un mélange $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Ce graphique montre que la proportion de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ calculée par la méthode semi-quantitative dans un mélange binaire des deux titanates de sodium est en bon accord avec celle réellement attendue. Nous utiliserons cette représentation (figure IV-28) comme une droite d'étalonnage pour déterminer la composition des mélanges des titanates de sodium.

c) *Etude des mélanges réalisés par synthèse*

Les mélanges repérés de A à E, correspondant à des proportions définies lors de la synthèse par les proportions de précurseurs, ont été titrés à l'aide de la méthode semi-quantitative. Pour cela, nous avons utilisé un protocole similaire à l'étude précédente. Les poudres A à E ont alors été calcinées à une température de 700°C pendant une heure puis caractérisées par diffraction de rayons X. La figure IV-29 montre les résultats obtenus pour chaque poudre.

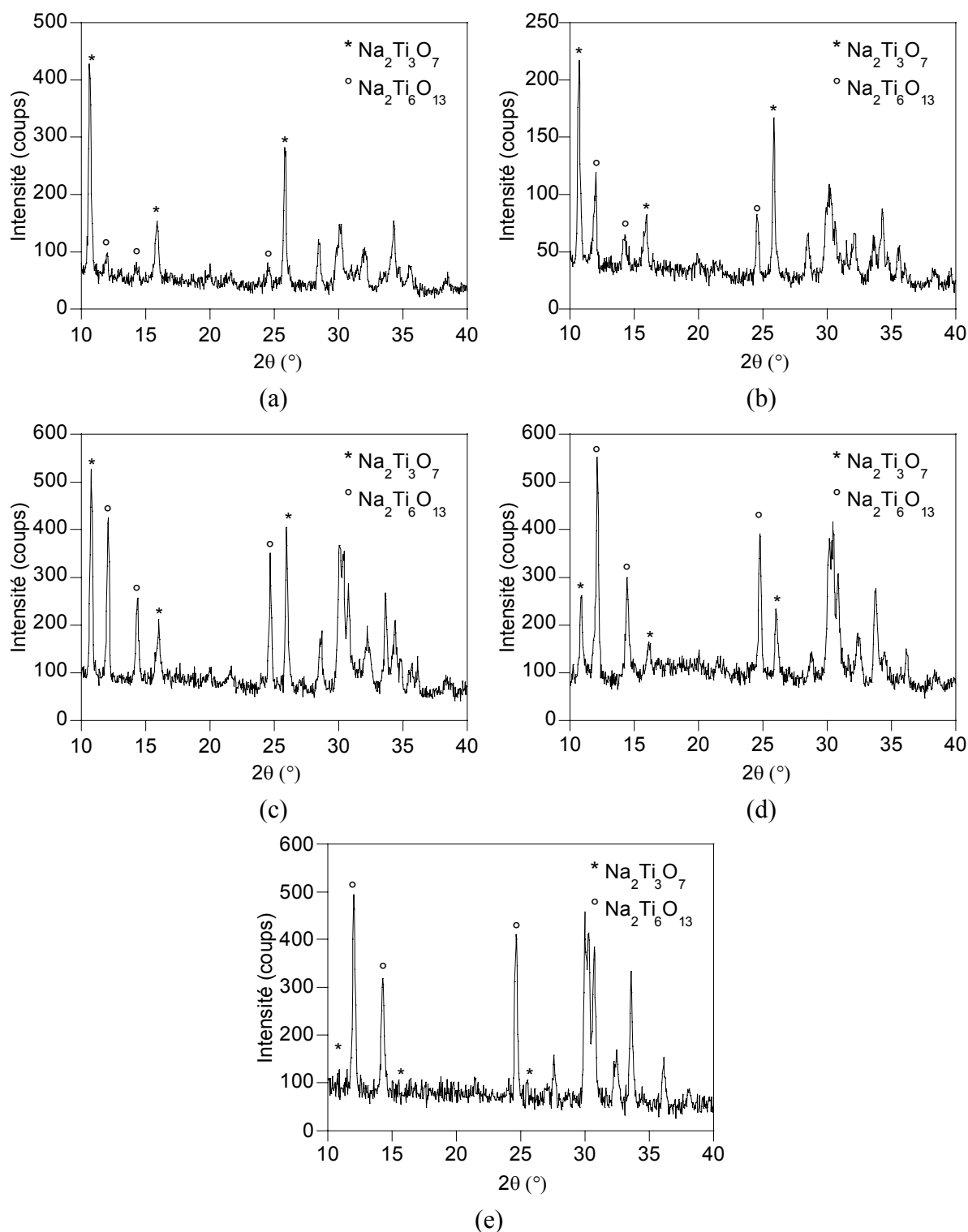


Figure IV-29: Spectres de diffraction de rayons X pour des mélanges de synthèse $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ en proportion :

(a) 80%-20% (b) 65%-35% (c) 55%-45% (d) 35%-65% (e) 20%-80%

L'intensité relative des pics choisis pour représenter $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ et $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ évolue dans le sens attendu. L'application de notre méthode semi-quantitative corrobore cette

première impression comme le montre le tableau IV-9. Aucune présence de TiO_2 n'a été identifiée quelle que soit la composition (A à E).

Tableau IV-9: Résultats par la méthode semi-quantitative sur les mélanges de synthèse

Composé	Composition initialement prévue	Résultat par la méthode semi-quantitative	
		$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$
Mélange A	80%-20%	80,9%	19,1%
Mélange B	65%-35%	64,5%	35,5%
Mélange C	55%-45%	54,5%	45,5%
Mélange D	35%-65%	35,4%	64,5%
Mélange E	20%-80%	19,3%	80,7%

La composition de chaque poudre (A à E), calculée par cette méthode, correspond à la proportion désirée lors de la synthèse. De plus, ces compositions sont comparées à la droite d'étalonnage faite à partir des mélanges de phases pures (figure IV-30).

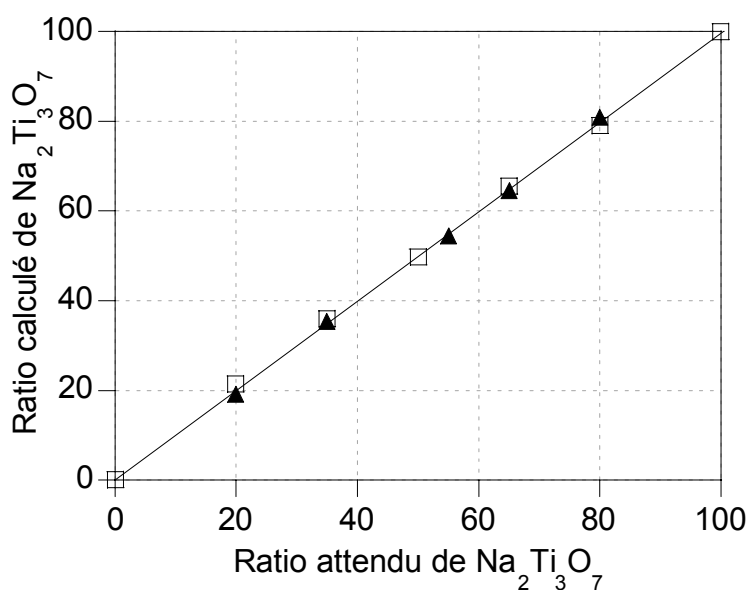


Figure IV-30: Estimation de la proportion en $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ dans les mélanges de synthèse (A à E)

La figure IV-30 illustre une linéarité entre la proportion de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ calculée au sein des mélanges finaux A à E et celle désirée lors de la synthèse. De plus, on remarque que la droite formée par les nouveaux points du graphique se superpose à la droite d'étalonnage. Cette observation permet de valider la synthèse des mélanges $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ par voie sol-gel.

2. Etude par Microscopie Electronique à Balayage

La modification de composition des mélanges des deux titanates de sodium entraîne certainement des changements sur la microstructure. Pour connaître cette influence, une étude a été conduite à l'aide de la microscopie électronique à balayage pour des pastilles frittées à 1050°C pendant 2 heures. Les compositions retenues sont celles des mélanges A ($80\%\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $20\%\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$), B ($65\%\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $35\%\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) et D ($35\%\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $65\%\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$). Ce choix permettra de suivre l'évolution de la microstructure en fonction de l'appauvrissement de la phase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

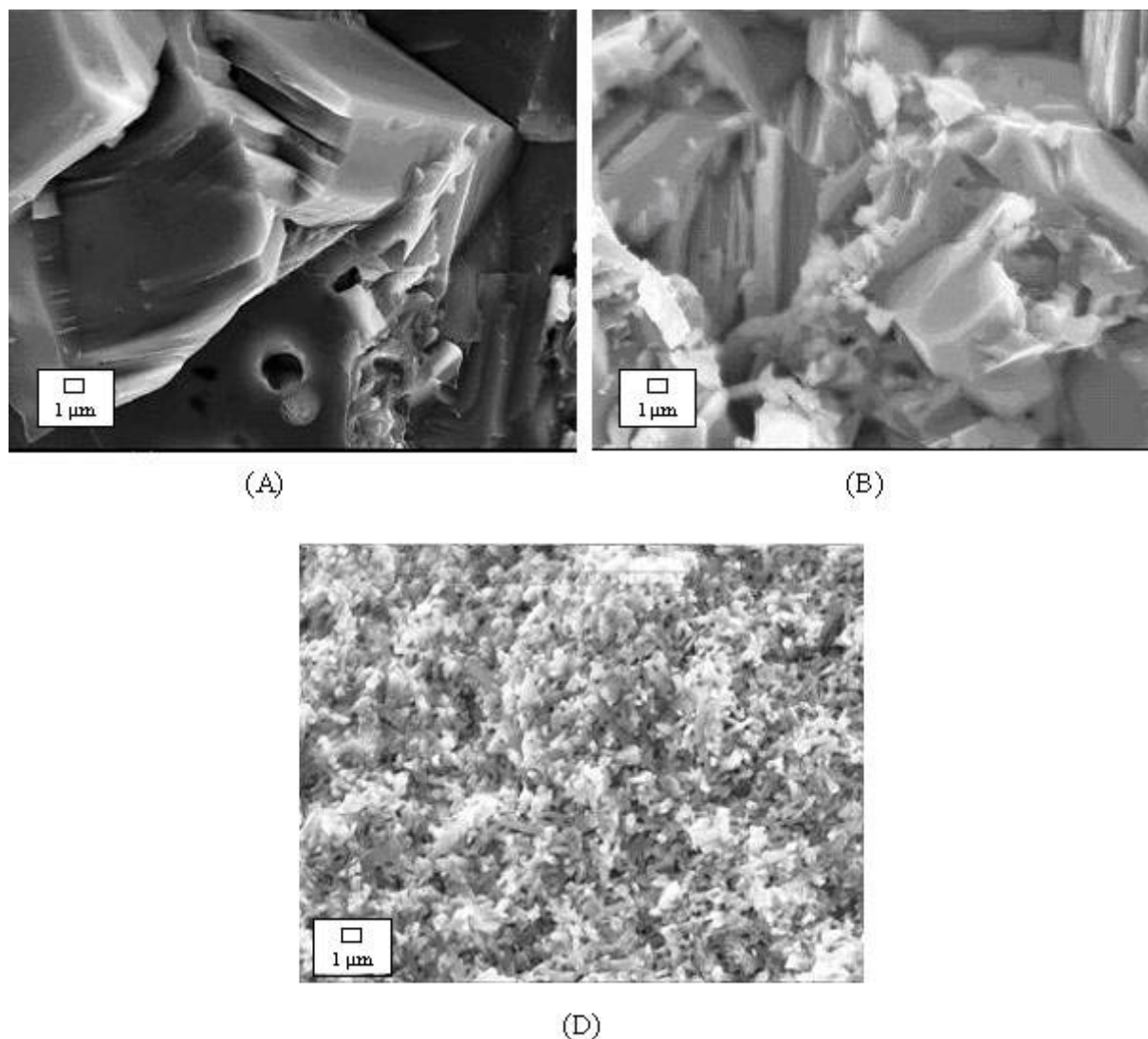


Figure IV-31 : Micrographie de pastilles frittées à 1050°C pendant 2 heures élaborée à partir des mélanges de composition : (a) $80\%\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $20\%\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (A), $55\%\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $45\%\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (B) et $35\%\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $65\%\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (D)

La figure IV-31 montre les résultats de l'analyse MEB obtenues pour ces trois mélanges à un même grandissement. Tout d'abord, les images MEB sont toutes caractéristiques d'un frittage par coalescence des grains mais elles n'ont pas la même organisation. Les images (a) et (b) révèlent des structures similaires aux résultats obtenus avec un échantillon de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Ceci est en accord avec le fait que les mélanges A et B présentent une proportion riche en $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. L'image (c) présente des agglomérats sphériques avec une taille de l'ordre de $0,5\ \mu\text{m}$ comme nous l'avons déjà observé pour un composé $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$. Il semble donc que cet agencement morphologique soit dû à la présence majoritaire de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, ce qui est le cas pour le mélange D.

Ces différences structurales peuvent alors entraîner des modifications au niveau des propriétés électriques. Cela était déjà le cas pour les phases pures de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ et $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ frittées une, deux ou dix heures.

3. Etude thermogravimétrique : ATG-ATD

Une étude thermogravimétrique a été réalisée à l'aide de la thermobalance sur les poudres de composition B et E. Cette manipulation a été faite sous air avec une rampe de température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ dans la gamme $30^\circ\text{--}1100^\circ\text{C}$. Chaque poudre brute a subi un traitement thermique préalable à 450°C pendant 1 heure afin de rendre les analyses plus précises. En effet, le signal ATG-ATD est très bruité et peu exploitable lorsqu'il est réalisé sur les poudres brutes.

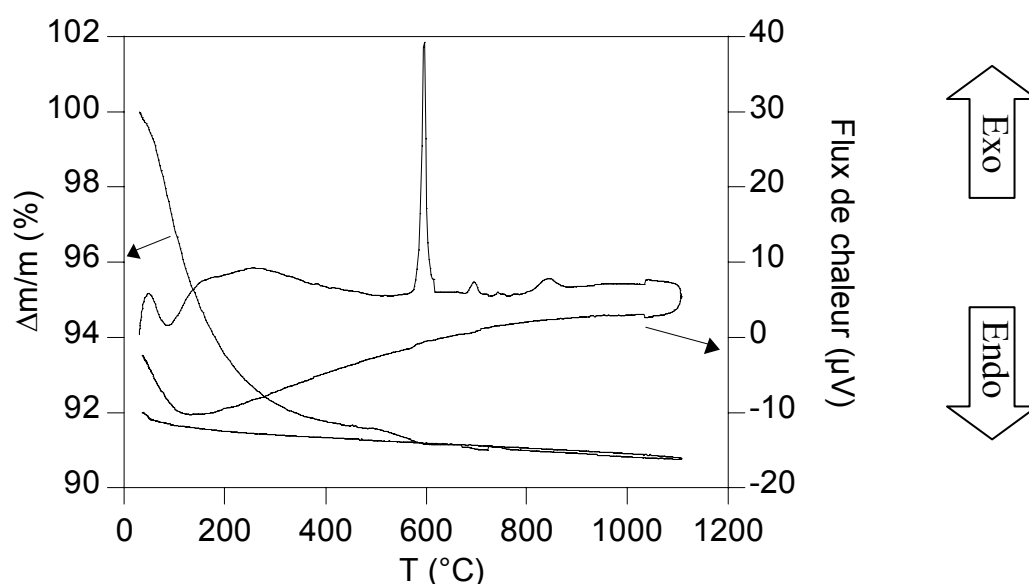


Figure IV-32: Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) sur le mélange B (65% $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -35% $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$)

Pour la poudre du mélange B de composition 65% $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -35% $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (figure IV-32), trois étapes sont observées sur l'ATG et plusieurs pics sur l'ATD. Sur le signal ATG, la première perte de masse intervient vers 100°C et correspond à 9% de la masse totale. Cette perte est à relier à un reste de résidus organiques.

La seconde perte de masse correspondant à 1,3% de la masse totale se situe à environ 600°C. A cette même température, le pic exothermique observé est attribué à la cristallisation de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

Une troisième perte de masse de l'ordre de 0,5% de la masse totale a été observée à 700°C. Sur l'ATD, le dernier pic exothermique coïncide avec cette perte de masse et le phénomène peut être identifié comme la cristallisation de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus pour les phases pures présentés précédemment.

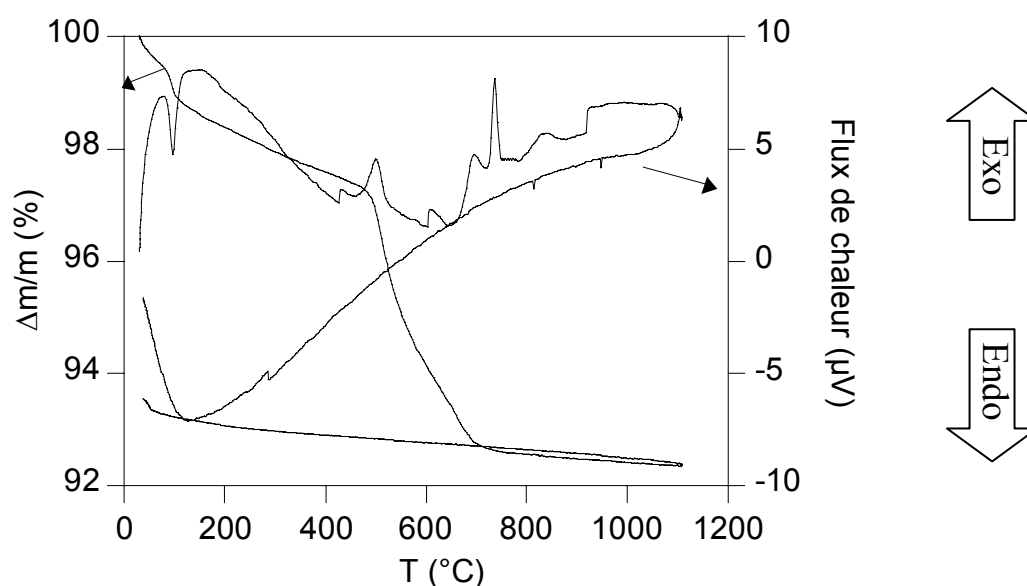


Figure IV-33 : Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) sur le mélange E (20% $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -80% $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$)

Pour la poudre du mélange E de composition 20% $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -80% $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (figure IV-33), trois étapes sont observées sur le signal de l'ATG et plusieurs pics sur celui de l'ATD. La première perte de masse se situe à 120°C et correspond à 3% de la masse totale. Là aussi, un pic endothermique apparaît en même temps correspondant à l'évaporation des solvants.

Une autre perte de masse (environ 3% de la masse totale) intervient à une température de 500°C et se traduit sur l'ATD par un pic exothermique. A première vue, ce pic pourrait être attribué à la cristallisation de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ mais la température enregistrée, 500°C, semble un peu trop basse pour ce phénomène. Pour en être sûr, une analyse de diffraction de rayons X a été faite sur une poudre du mélange E calcinée à 450°C pendant une heure puis à 500°C

pendant 1 heure afin de reproduire les mêmes conditions expérimentales. Il en a résultée l'absence totale de la cristallisation d'un titanate de sodium ou d'un dérivé: l'enregistrement correspond à une phase amorphe. Dans ce cas, ce pic pourrait correspondre à la calcination de groupements $-\text{OH}$ localisés en surface.

La perte de masse suivante à environ 630°C représente 1 à 2% de la masse totale. Simultanément, un faible pic exothermique est observable et semble dû à la cristallisation de la phase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ qui est confirmée par la diffraction de rayons X. Sur le signal de l'ATD, il reste encore deux pics exothermiques à 700° et 730°C qui ne se traduisent par aucune perte de masse en ATG. En se référant au cas du mélange B et à l'étude d'ATD-ATG de la phase pure de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (cf. *chapitre IV.II.B.3*), le premier pic à 700°C est attribuable à sa cristallisation. Le deuxième à 730°C semble alors être celui correspondant à TiO_2 comme nous l'avons vu dans le cas de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

L'ATD-ATG confirme que seule les deux phases de titanates de sodium sont identifiées dans les mélanges. L'étude pour le mélange E révèle la présence d'une troisième phase : TiO_2 , qui n'était pas observée pour le mélange B. Cela ne signifie pas que la phase de TiO_2 n'est pas présente dans ce cas mais que sa quantité de matière est insuffisante pour voir un signal en ATG-ATD. Le mélange E est donc triphasé.

4. Propriétés électriques

L'étude des propriétés électriques des différents mélanges a été réalisée avec le même dispositif que dans les précédents chapitres. Les pastilles des mélanges sont frittées à 1050°C pendant 2 heures pour obtenir une densité supérieure à 90% de la valeur théorique. Pour chaque mélange, la résistance totale R_T a été déduite des spectres d'impédance par modélisation à l'aide du logiciel Zview.

Il est primordial de comparer les propriétés électriques entre le mélange B ($65\%\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $35\%\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) directement réalisé par synthèse et celles d'un mélange des deux phases pures en proportion équivalente. La figure IV-34 montre que la conductivité pour ces deux mélanges est similaire sous oxygène, air et argon. De plus, elle suit une droite d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 0,70 eV. Cette valeur est proche de celle observée dans l'étude de Ramirez-Salgado *et al.* [16, 17] pour un mélange 3:1 en masse entre les deux titanates ($E_a = 0,62$ eV). Il semble que la pression partielle d'oxygène n'influence pas les valeurs de conductivité. Nous pouvons noter que l'énergie d'activation est plus faible que celle obtenue pour la phase pure de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ($E_a = 0,71$ eV).

Les mélanges $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ préparés directement par voie sol-gel et ceux élaborés à partir des phases pures aboutissent aux mêmes valeurs de conductivité quelles que soient la température et l'atmosphère. Il faut noter que l'absence de rupture de pente aux hautes températures a été observée pour des mélanges A à D. Ce comportement est proche de la phase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ pure.

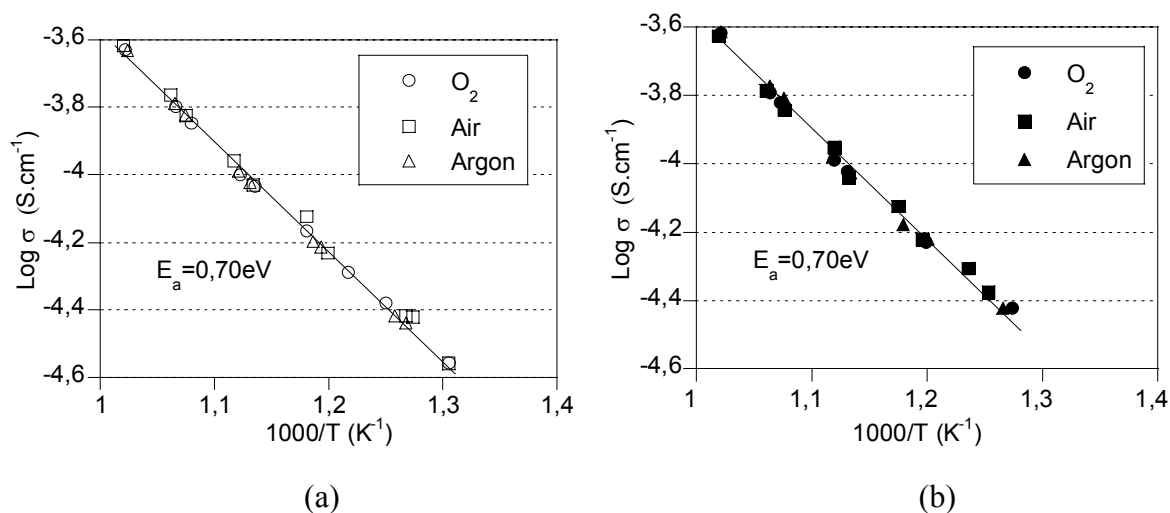


Figure IV-34: Conductivité sous oxygène, air et argon pour (a) le mélange B ($65\%\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $35\%\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) et (b) un mélange équivalent à B préparé avec les phases pures

L'étude de la conductivité du mélange E ($20\%\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $80\%\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) montre une particularité liée à la présence de TiO_2 . La figure IV-35 présente la conductivité sous trois atmosphères pour le mélange E ainsi que pour un mélange des deux phases pures en proportion équivalente à celle de E.

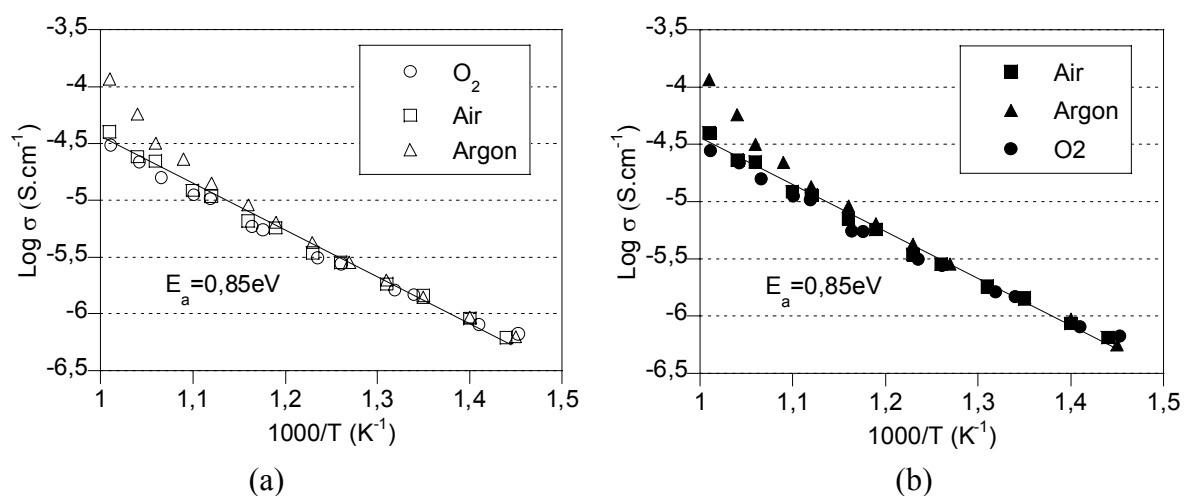


Figure IV-35: conductivité sous oxygène (\square), air (\circ) et argon (Δ) pour le mélange E ($20\%\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $80\%\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) et (b) un mélange équivalent à E préparé avec les phases pures

La conductivité du mélange E ($20\%\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $80\%\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$), représentée en coordonnées d'Arrhenius (figure IV-35), montre une droite pour les analyses réalisées sous air et sous oxygène. L'énergie d'activation déduite de la pente de cette droite est de l'ordre de 0,85 eV. Cette valeur était identique à celle obtenue dans le cas de la phase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$. La rupture de pente observée aux fortes températures sous argon est également comparable au phénomène observé dans la phase exempte de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ et est attribuée à la présence de TiO_2 [16, 17, 23].

A titre de comparaison, Pasierb *et al.* [29] ont étudié un système de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ avec une proportion de 1:6 en masse. Ils ont obtenu une énergie d'activation de 0,9 eV et ont conclu que cette valeur était seulement caractéristique de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, celle de TiO_2 étant beaucoup plus importante.

Afin de comparer le mélange E ($20\%\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $80\%\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) et la phase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ étudiée précédemment, la conductivité électronique du mélange a été étudiée en fonction de la pression partielle d'oxygène en utilisant un système pompe-jauge électrochimique (figure IV-36).

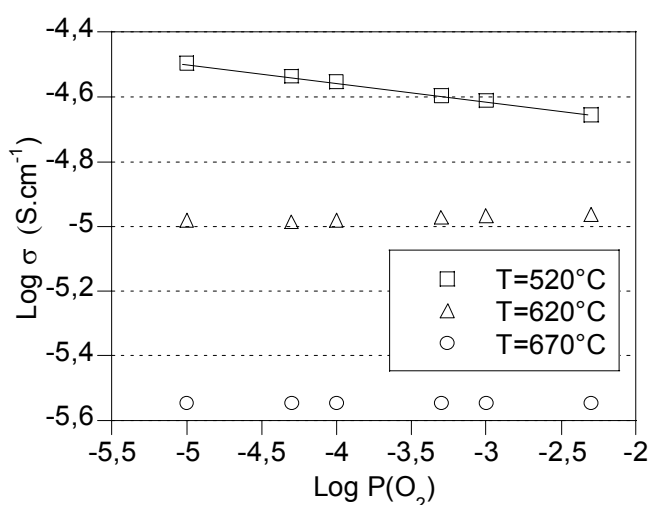


Figure IV-36: Effet de la pression partielle sur la conductivité du mélange E ($20\%\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $80\%\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$)

Pour des températures inférieures à 620°C , aucune dépendance à la pression partielle d'oxygène n'est établie. En revanche, au-dessus de cette température, une dépendance de la conductivité avec la pression partielle d'oxygène est observée. Ce cas est similaire à ce qui avait été vu dans l'étude des propriétés électriques de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ et qui avait été attribué à la présence de TiO_2 .

La figure IV-37 montre la superposition des représentations d'Arrhénius des mélanges A à E et des phases pures de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ et $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ pour les mesures réalisées sous air.

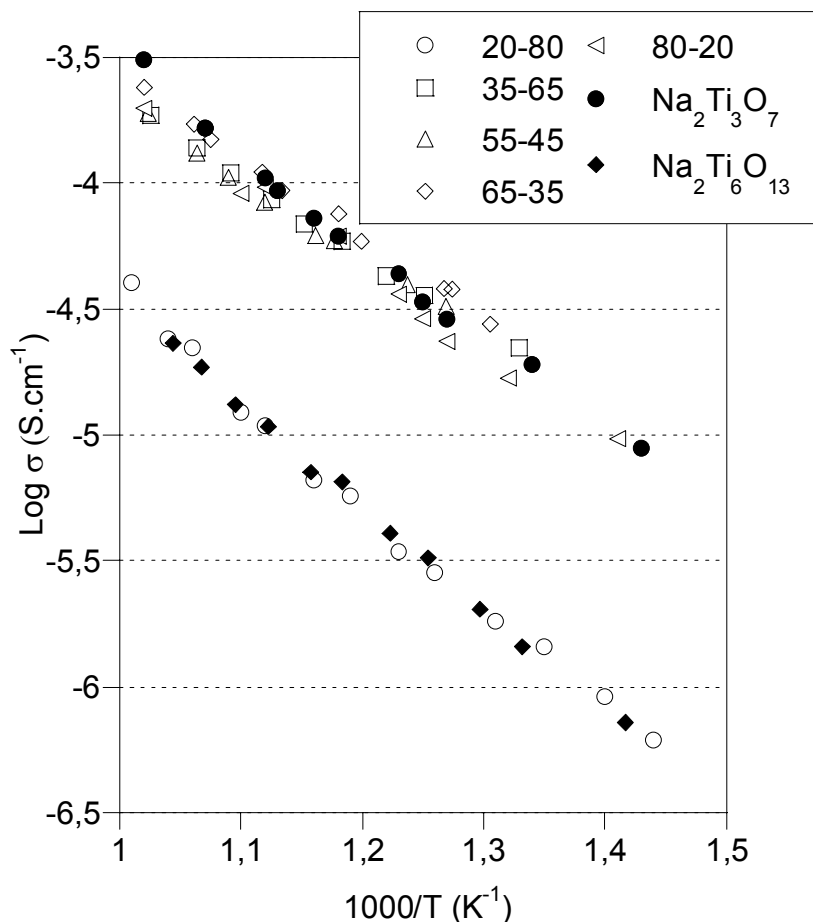


Figure IV-37: Conductivité sous air des mélanges $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ exprimés en %masse/%masse

Deux zones sont facilement identifiables sur cette figure. La première est caractéristique des échantillons présentant les plus fortes conductivités, proches de celle de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Elles sont obtenues pour les mélanges A, B, C et D qui comportent une proportion riche en $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

La deuxième zone correspond aux plus faibles conductivités. Elle est obtenue pour le mélange E et $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$. Les deux compositions comportent une faible proportion en $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Cette figure fait apparaître un saut des valeurs de conductivité quand on passe d'une composition de mélange D à E soit de 35% à 20% en masse en $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Ce phénomène a déjà été observé dans le cas d'un composite LSM-YSZ pour piles à combustible haute température (SOFC) et il a été associé à un seuil de percolation. Par exemple, Chan *et al.* [30] ont modélisé ce dernier composite et ont obtenu un seuil de l'ordre de 30% en volume quand la taille des particules était homogène. Dans notre cas, lorsque le mélange des titanates

de sodium contient jusqu'à 20% de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, son comportement électrique est proche de celui de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$. Lorsque le mélange contient 35% et davantage de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, son comportement électrique est très proche de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ étant plus conducteur que $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$, on peut imaginer qu'au-dessus d'un seuil estimé entre 20 et 35% de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, la conductivité ionique par Na^+ se fasse dans cette phase. En revanche, en dessous de ce seuil, la phase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ne percole plus et la conduction ionique emprunte nécessairement la phase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$. Notons que nos proportions massiques sont proches des proportions volumiques parce que les masses volumiques des deux matériaux sont peu différentes.

III. Réactivité des matériaux

La chaîne électrochimique de notre capteur potentiométrique est basée sur un échange de Na^+ entre les différentes interfaces. Les mélanges de titanates de sodium riches en $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sont conducteurs ioniques par l'ion Na^+ et peuvent être utilisés comme électrode de référence. Cependant, un capteur nécessite une électrode de référence stable dans le temps. Dans cette optique, une étude de vieillissement pour chaque composé (phases pures et mélanges) a été entreprise pour observer la présence éventuelle d'une réactivité.

Pour cela, nous avons suivi l'évolution des matériaux en utilisant deux protocoles expérimentaux. Le premier consiste en une analyse chimique de la composition des poudres de matériaux en fonction du temps à l'aide de la diffraction de rayons X. Ces poudres ont toutes été préparées par voie sol-gel et calcinées à 800°C pendant 4 heures.

Le second protocole consiste à suivre la valeur de la résistance en fonction du temps par spectroscopie d'impédance. Les pastilles ont été préparées à partir de poudres calcinées à 800°C pendant 4 heures et frittées à 1050°C pendant 2 heures pour obtenir une bonne densification. Dans les deux cas, la température d'étude du vieillissement a été fixée à 700°C . Le choix de cette valeur est lié à la température la plus élevée pour le fonctionnement du capteur (cf. Chapitre V).

A. Cas de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

1. Etude chimique

L'analyse de diffraction de rayons X (cf. chapitre IV.II.B.1) a montré qu'à 800°C seule la phase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ est identifiée. En soumettant cette poudre à une température de 700°C pendant 100 heures, aucune modification n'a été observée par diffraction de rayons X. Les

pics caractéristiques de cette phase sont inchangés lors du vieillissement. On peut alors conclure que ce composé est stable dans le temps.

L'expérience a été renouvelée en ajoutant de la poudre de NASICON en quantité équivalente en masse. Les résultats de la diffraction de rayons X sont donnés dans la figure IV-38 pour 4 durées de vieillissement: 0h, 24h, 60h et 100h.

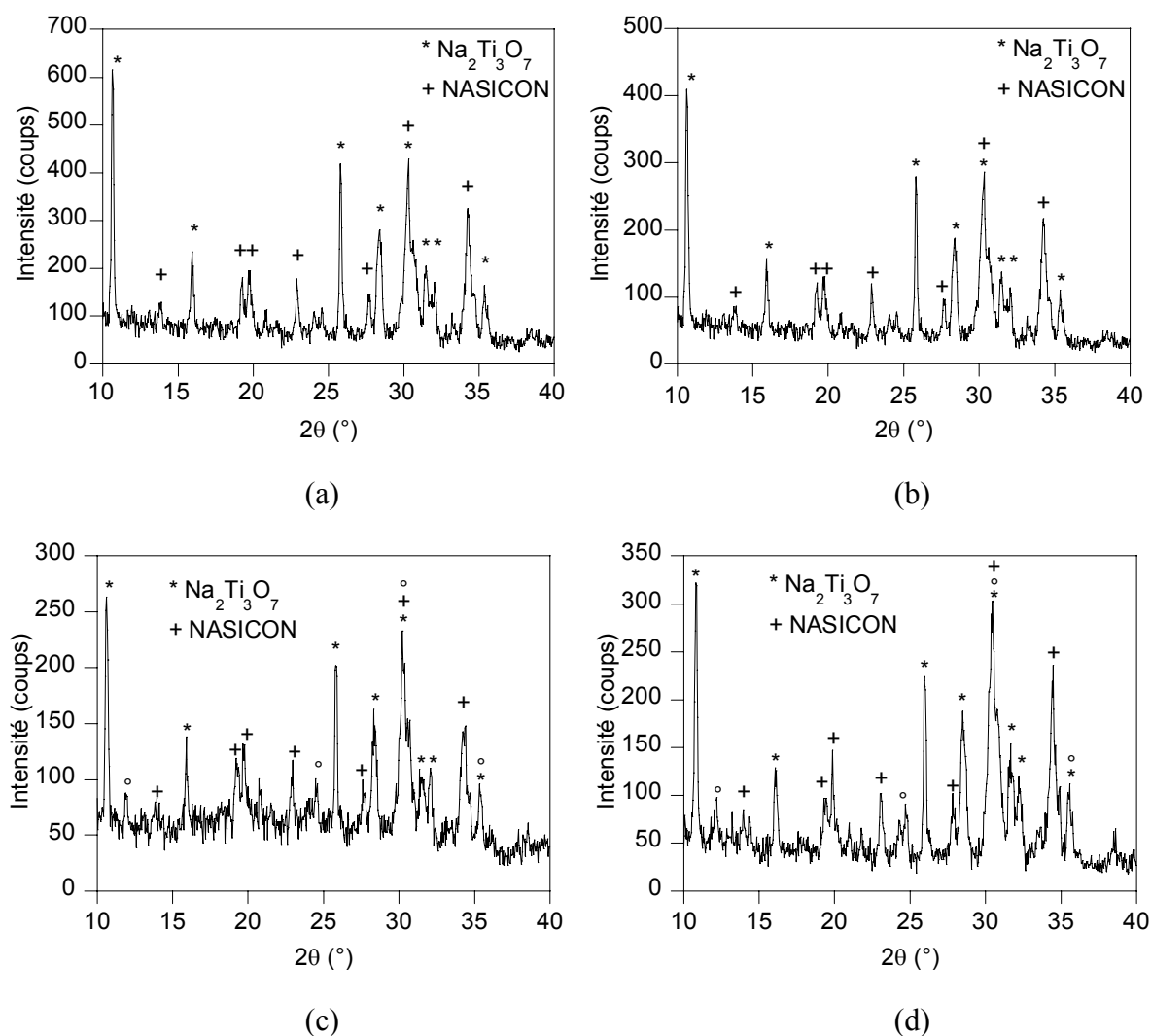


Figure IV-38: Spectres de diffraction de rayons X d'un mélange NASICON/ $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ à : (a) 0 h, (b) 24 h, (c) 60h et (d) 100 h

Les premiers spectres (a) et (b), correspondant respectivement au temps initial et à un temps d'exposition de 24 heures à 700°C , révèlent uniquement les pics caractéristiques des deux composés de départ. En revanche, sur les spectres (c) et (d), le NASICON et $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sont accompagnés de pics supplémentaires. Ces derniers ont été attribués, à l'aide des fiches JCPDS, à la présence de la phase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Le titanate de sodium $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ semble donc réagir avec le NASICON pour donner $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique

Pour confirmer la stabilité de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ observée lors de l'étude chimique, nous avons réalisé, sous air, le suivi de sa résistance totale par spectroscopie d'impédance. Tout comme en première analyse, aucun changement de la valeur de la résistance n'a été visible pour des temps supérieurs à 30 jours.

B. Cas de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$

1. Etude chimique

L'analyse de diffraction de rayons X (*cf. chapitre IV.II.C.1.*) sur ce cas montre qu'à 700°C seule la phase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ était identifiée. Au-delà, on a retrouvé une phase supplémentaire de TiO_2 . Un traitement thermique d'une durée de 100 heures n'a fait apparaître aucune modification des spectres de rayons X. Chaque phase a gardé ses pics caractéristiques inchangés lors du vieillissement ce qui est une preuve de la stabilité de ce composé.

Nous avons alors renouvelé l'expérience en ajoutant de la poudre de NASICON en quantité équivalente en masse pour évaluer la présence d'une réactivité. Les résultats de la diffraction de rayons X sont reportés dans la figure IV-39.

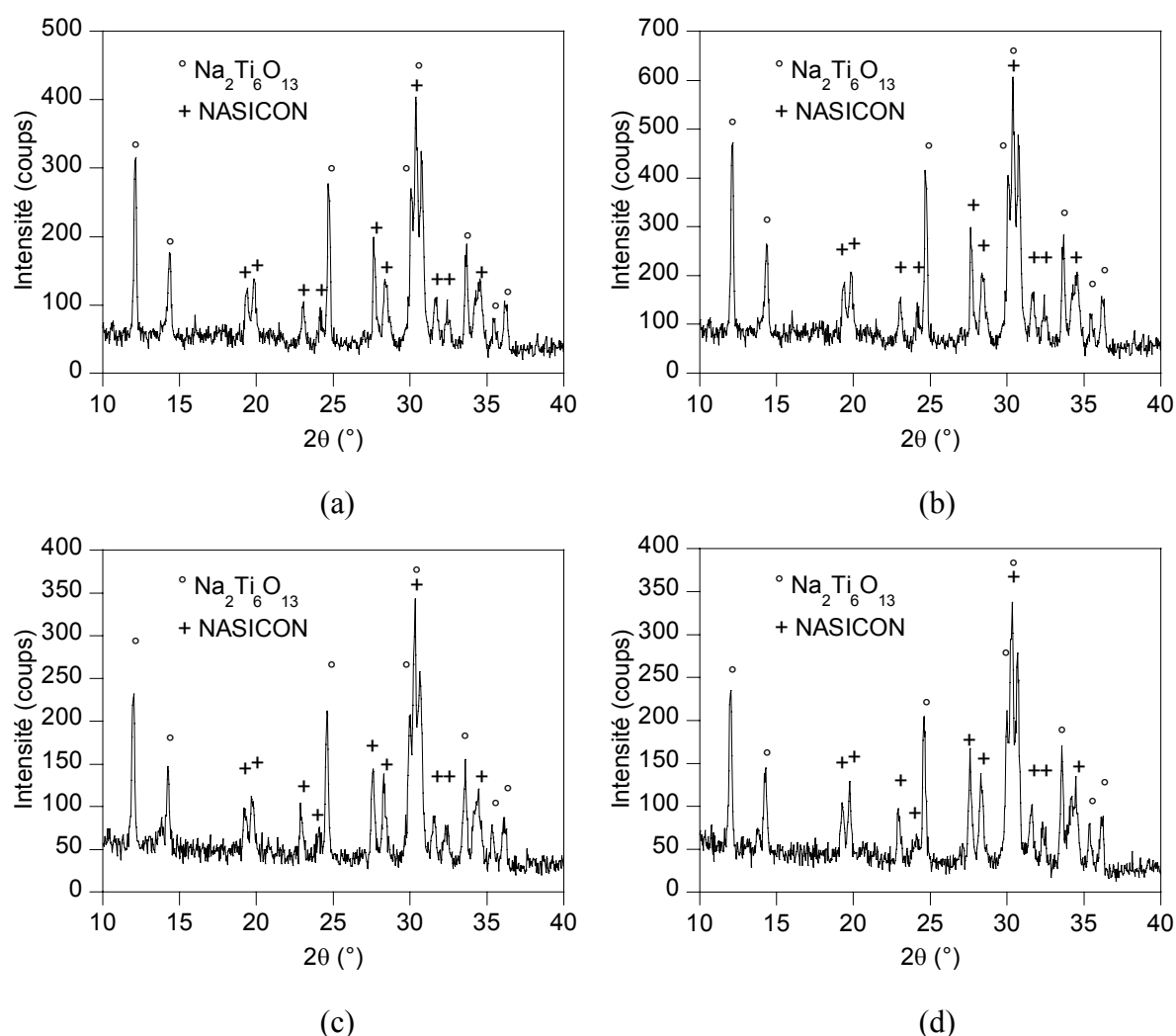


Figure IV-39: Spectres de diffraction de rayons X d'un mélange NASICON/ $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ à : (a) 0 h, (b) 24 h, (c) 60h et (d) 100 h

Au contraire de ce que nous avons vu pour le cas de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, les spectres de rayons X ne montrent aucune évolution de la composition. Quelle que soit la durée d'exposition, tous les pics sont attribués au NASICON, à $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ et TiO_2 . Cette étude montre que $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ est un matériau stable et sans réactivité vis-à-vis du NASICON.

2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique

La remarque précédente concernant la stabilité dans le temps a été confirmée par la spectroscopie d'impédance. L'échantillon n'a subi aucune variation de sa résistance totale au cours des 30 jours de travail.

C. Cas des mélanges $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

1. Etude chimique

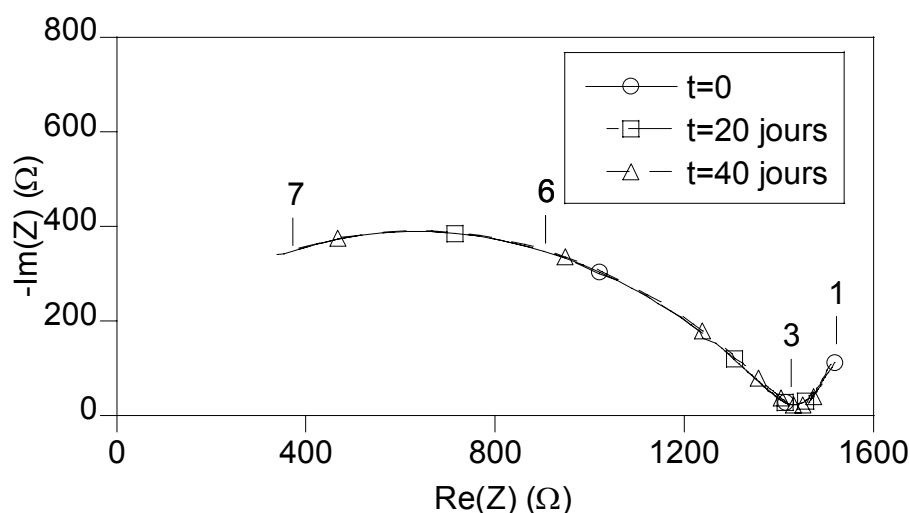
Le mélange traité à 800°C pour cette étude chimique comporte les deux titanates de sodium (hormis le mélange E dont la forte proportion en $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ permet d'observer la phase TiO_2). Le vieillissement à 700°C a été réalisé pour les mélanges A, B, C, D et E. A titre d'exemples, nous ne présenterons que les résultats du mélange B (65% en masse de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ et 35% en masse de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) et le mélange D (35% en masse de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ et 65% en masse de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$). Pour chaque composé isolé, nous avons vu qu'il n'y avait pas de réactivité ou de détérioration avec le temps. Nous pouvons nous attendre à la même conclusion pour le mélange. En appliquant le calcul de la méthode semi-quantitative pour chaque temps de vieillissement, la proportion entre les deux titanates de sodium reste inchangée. Les résultats de diffraction de rayons X confirment l'absence de réactivité entre ces deux phases jusqu'à une durée de 100 heures

En présence de NASICON, la diffraction de rayons X révèle une évolution des pics caractéristiques des titanates de sodium. Au cours du temps, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ disparaît (diminution de l'intensité des pics) au profit de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (augmentation de l'intensité des pics). Il semble cependant que le NASICON ne soit pas altéré tout au long de ce travail. La présence du NASICON entraîne donc une réactivité entre les deux titanates de sodium.

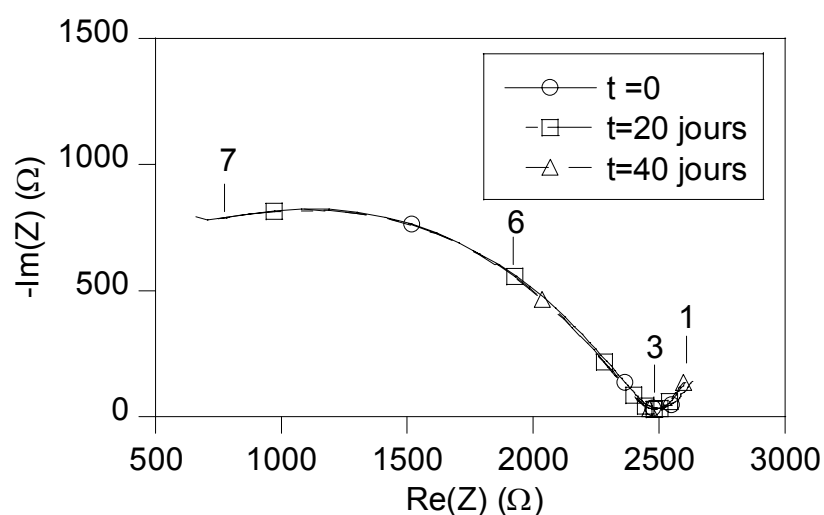
En réalisant la même étude sur un mélange composé des deux phases pures et de NASICON, nous aboutissons également à une réactivité entre les deux titanates de sodium sans effet sur le NASICON.

2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique

Pour valider les résultats de l'étude chimique, nous avons entrepris de les confronter à une étude de vieillissement en température couplée à la spectroscopie d'impédance. Tout d'abord, cette expérience a été réalisée sur deux mélanges de poudres (B et D) à une température de 700°C sous air. La figure IV-40 donne les spectres d'impédance obtenus au cours du temps.



(b)



(d)

Figure IV-40: Suivi de la résistance totale à 700°C au cours du temps pour : (b) le mélange B (65% $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -35% $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) et (d) le mélange D (35% $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -65% $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$)

Les mesures d'impédance ont été réalisées pendant quarante jours sur ces échantillons. Sur la figure IV-40, aucune variation de la résistance n'est observable. Les fluctuations de la résistance autour de 1420 Ω dans le mélange B et autour de 2500 Ω pour le mélange D peuvent être attribuées à une instabilité de température de quelques degrés du four d'analyse. Dans les deux cas, on peut conclure que l'absence de réactivité entre les titanates de sodium observée lors de l'étude chimique se traduit par une constance de la résistance électrique.

Des mesures d'impédance sur le dépôt d'un mélange de titanates de sodium (application d'une peinture) sur du NASICON ont été effectuées au cours du temps et les spectres d'impédance pour le mélange B sont reportés dans la figure IV-41.

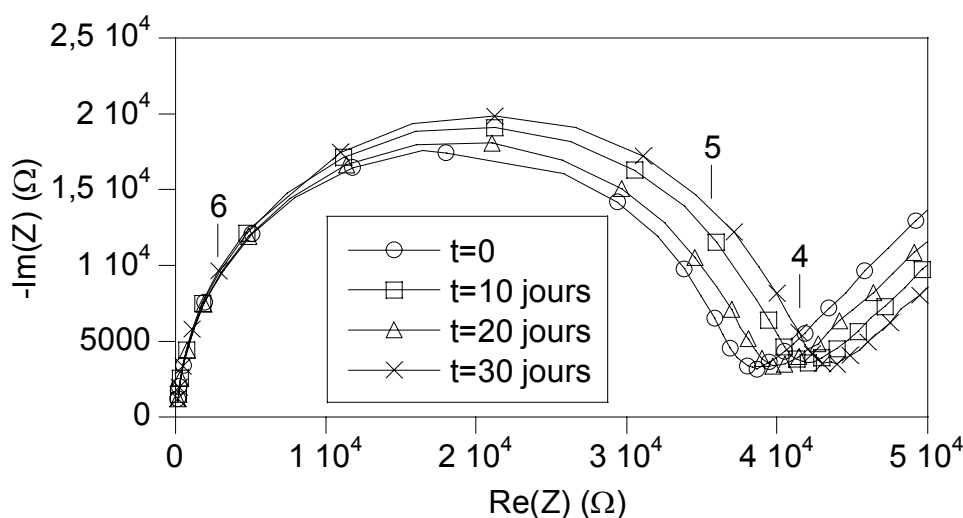


Figure IV-41: Evolution des spectres d'impédance à 700°C du mélange B (65% $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -35% $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) déposé en couches épaisses sur une pastille de NASICON au cours du temps

Nous observons une augmentation de la valeur de la résistance totale au cours du temps. Ceci semble traduire une réactivité entre les composants de la pastille. Comme nous l'avons vu précédemment, le mélange B, sans NASICON, ne montre aucune évolution de la mesure de spectroscopie d'impédance. La présence du NASICON est à la base de cette augmentation de la résistance totale en réagissant avec l'un ou les deux titanates. Nous pouvons émettre l'hypothèse que le NASICON et $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ réagissent ensemble comme le suggèrent les expériences faites dans l'étude chimique des phases pures de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ et de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$, entraînant la formation de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

Mais dans ce cas, le NASICON, de formule $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, devrait alors s'enrichir en Na^+ et donc voir sa composition ($x = 2$) modifiée. La diffraction de rayons X ne permet pas d'accréditer cette hypothèse puisque sa stoechiométrie ne semble pas varier. On peut également imaginer un autre équilibre chimique faisant apparaître un oxyde de sodium.



La présence de cet oxyde à l'intérieur du NASICON est souvent évoquée dans la littérature pour interpréter la réponse des capteurs par une description thermodynamique. Mais cet oxyde n'a jamais été mis en évidence et est donc très hypothétique.

A ce jour, nous ne pouvons que constater la réactivité de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ avec le NASICON sans pouvoir proposer un mécanisme.

IV. Conclusion

La méthode d'élaboration des titanates de sodium par voie sol-gel a été affinée et permet d'obtenir les matériaux purs $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ et $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. La méthode de séchage par lyophilisation aboutit à une poudre plus fine par rapport au séchage traditionnel et assure une bonne densification des échantillons (supérieures à 90%), ce qui est essentiel pour la caractérisation électrique. Nous proposons une température de calcination des poudres de 800°C puis une température de frittage des pastilles de 1050°C .

L'analyse de la structure des titanates de sodium nous a permis d'identifier le processus de cristallisation en couplant plusieurs techniques: ATD-ATG, dilatométrie et diffraction de rayons X. Les températures de cristallisation se situent à 700°C pour $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ et à 600°C pour $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Cependant, nous observons la formation d'une seconde phase de TiO_2 à partir de 730°C dans le cas de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

Au niveau des propriétés électriques, on peut raisonnablement admettre que $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ présente une conduction ionique par l'ion sodium. Sa conductivité n'est pas influencée par la nature du gaz et la pression partielle d'oxygène. De plus, on observe que le temps de frittage affecte légèrement sa résistance quand on passe de 1 à 10 heures. Cette évolution est liée à l'apparition de blocs de plusieurs micromètres de dimensions.

Pour le composé $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, le fait de le fritter à 1050°C entraîne obligatoirement la formation de TiO_2 . Sa conductivité est dix fois plus faible que celle de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ et on observe une légère dépendance de la pression partielle d'oxygène pour les hautes températures. Ce phénomène a également été observé par Ramirez-Salgado *et al.* [16, 31] pour des teneurs plus riches en TiO_2 . On observe également une augmentation des valeurs de conductivité lorsque le temps de frittage varie entre 1 et 10 heures.

Les mélanges de titanates ont pu être directement réalisés par voie sol-gel et comparés à des mélanges de phases pures par une méthode semi-quantitative que nous avons mise au point. Il en ressort que les proportions attendues par la synthèse sont bien celles obtenues *a posteriori*. Les propriétés électriques font apparaître deux zones de conductivité: les mélanges riches en $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ présentent des valeurs semblables à celles du composé pur de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ alors que les mélanges faibles en $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ont le même comportement que $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$.

Un seuil de percolation a alors été déduit de cette étude et se situe entre 20 et 35% en $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Le choix des matériaux pour la réalisation d'une électrode de référence d'un capteur potentiométrique a été fait à partir des travaux de Holzinger *et al.* [3, 4]. Ceux-ci ont montré que $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ et $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ pouvaient être à la base d'électrodes de référence pour les capteurs de type ouverts. A l'aide de la thermodynamique, ils ont prédit que ces matériaux n'étaient pas sensibles à la pression partielle de CO_2 et que l'électrode de référence ne risquait pas de se carbonater, même aux hautes pressions partielles. Dans ce cas, la meilleure référence serait alors celle composée de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$.

Cependant, Ramirez-Salgado *et al.* [9, 16, 31] ont étudié une électrode de référence basée sur un composite LSM/ $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Cette électrode présentait une meilleure sensibilité à l'oxygène lors des caractérisations électriques mais elle a aussi été validée par le développement d'un capteur à oxygène. Ainsi, notre choix s'est porté prioritairement sur $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Au niveau de l'aspect électrique, nous avons pensé que le temps de réponse des capteurs pouvait être fonction de la conductivité des matériaux. Dans ce cas, le couple $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ qui présente une plus faible résistance totale que $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ quelle que soit la température semble le plus avantageux. De plus, la pression partielle d'oxygène n'affecte pas les mélanges riches en $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ alors qu'elle modifie la résistance électrique de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$. Enfin, le dépôt en couches minces de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ est beaucoup plus aisé que celui de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$. Il sera intéressant d'étudier la durée de vie des couches de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ même si celles-ci ne sont pas stables (présence de réactivité avec le NASICON).

Références bibliographiques

- [1] R. D. Adams, R. Layland, M. Danot, C. Payen, "A new mixed metal titanate: the synthesis and characterization of $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ ", *Polyhedron*, 15, (1996), 2567-2571.
- [2] J. Maier, M. Holzinger, W. Sitte, "Fast potentiometric CO_2 sensors with open reference electrodes", *Solid State Ionics*, 74, (1994), 5-9.
- [3] M. Holzinger, J. Maier, W. Sitte, "Fast CO_2 -selective potentiometric sensor with open reference electrode", *Solid State Ionics*, 86-88, (1996), 1055-1062.
- [4] M. Holzinger, J. Maier, W. Sitte, "Potentiometric detection of complex gases: Application to CO_2 ", *Solid State Ionics*, 94, (1997), 217-225.
- [5] J. Ramirez-Salgado, P. Fabry, "Study of CO_2 electrodes in open devices of potentiometric sensors", *Solid State Ionics*, 158, (2003), 297-308.
- [6] P. Pasierb, S. Komornicki, R. Gajerski, S. Kozinski, M. Rekas, "The performance and long-time stability of potentiometric CO_2 gas sensors based on the $(\text{Li-Ba})\text{CO}_3|\text{NASICON}|(\text{Na-Ti-O})$ electrochemical cells", *Solid State Ionics*, 157, (2003), 357-363.
- [7] P. Pasierb, S. Komornicki, S. Kozinski, R. Gajerski, M. Rekas, "Long-term stability of potentiometric CO_2 sensors based on Nasicon as a solid electrolyte", *Sensors and Actuators B*, 101, (2004), 47-56.
- [8] S. Baliteau, A.-L. Sauvet, C. Lopez, P. Fabry, "Characterization of a NASICON based potentiometric CO_2 sensor", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, (2005), 2965-2968.
- [9] J. Ramirez-Salgado, P. Fabry, "Feasibility of potentiometric oxygen gas sensor based on perovskite and sodium titanate measuring electrode", *Sensors and Actuators B*, 82, (2002), 34-39.

- [10] T. P. Feist, P. K. Davies, "The soft chemical synthesis of titania (B) from layered titanates", *Journal of Solid State Chemistry*, 101, (1992), 275-295.
- [11] J. P. Shim, A. K. Lee, S. G. Park, J. S. Lee, "The synthesis of potassium hexatitanate and manufacturing alkaline fuel cell matrix", *Synthetic metals*, 71, (1995), 2261-2262.
- [12] S. Andersson, A. D. Wadsley, "The crystal structure of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ", *Acta Cryst.*, 14, (1961), 1245-1249.
- [13] S. Andersson, A. D. Wadsley, "The structures of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and $\text{Rb}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and the alkali metal titanates", *Acta Cryst.*, 15, (1962), 194-201.
- [14] A. D. Wadsley, W. G. Mumme, "Crystal structure of sodium titanium oxide ($\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$), an ordered intergrowth of sodium titanium oxide ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) and sodium titanium oxide ($\text{Na}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$)", *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 24, (1968), 392-396.
- [15] S. Kikkawa, F. Yasuda, M. Koizumi, "Ionic conductivities of sodium titanate ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), potassium titanate ($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$) and their related materials", *Mater. Res. Bull.*, 20, (1985), 1221-1227.
- [16] J. Ramirez-Salgado, "Contribution à l'étude des électrodes à gaz dans un capteur potentiométrique à CO_2 de deuxième espèce", (2001), Thèse UJF, Grenoble.
- [17] J. Ramirez-Salgado, E. Djurado, P. Fabry, "Synthesis of sodium titanate composites by sol-gel method for use in gas potentiometric sensors", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, (2004), 2477-2483.
- [18] R. Bouaziz, M. Mayer, "Sodium oxide-titanium dioxide binary [system]", *C.R. Hebd, Seances Acad. Sci., Ser. C*, 272C, (1971).
- [19] C. Gicquel, M. Mayer, R. Bouaziz, "Oxygen-containing compound of titanium and the alkali metals (lithium, sodium). $\text{M}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ compounds in alkali oxide-rich zones", *C.R. Hebd, Seances Acad. Sci., Ser. C*, 275C, (1972), 1427-1430.

- [20] C. E. Bamberger, G. M. Begun, "Sodium titanates: stoichiometry and Raman spectra", *Journal of the American Ceramic Society*, 70, (1987), C/48-C/51.
- [21] M. Watanabe, "The investigation of sodium titanates by the hydrothermal reactions of TiO_2 with NaOH ", *J. Solid. State Chem.*, 36, (1981), 91-96.
- [22] K. Byrappa, B. S. R. Raj, V. Rajeev, A. B. Kulkarni, R. R. Clemente, S. Gali, "Hydrothermal growth and characterization of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ crystals", *Indian Journal of Physics*, A, 71A, (1997), 131-142.
- [23] A.-L. Sauvet, S. Baliteau, C. Lopez, P. Fabry, "Synthesis and characterization of sodium titanates $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ", *J. Solid State Chem.*, 177, (2004), 4508-4515.
- [24] J. Engell, S. Mortensen, L. Moller, "Fabrication of NASICON electrolytes from metal alkoxide derived gels", *Solid State Ionics*, 9/10, (1983), 877-884.
- [25] H. Khireddine, P. Fabry, A. Caneiro, B. Bochu, "Optimization of NASICON composition for Na^+ recognition", *Sensors and Actuators B*, 40, (1997), 223-230.
- [26] O. V. Yakubovich, V. V. Kireev, "Refinement of the Crystal Structure of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ", *Crystallography Reports (Translation of Kristallografiya)*, 48, (2003), 24-28.
- [27] S. Pal, S. D. Pandey, P. Chand, "Electrical studies in some alkali titanates", *Solid State Comm.*, 69, (1989), 1203-1206.
- [28] S. Pal, P. Chand, S. D. Pandey, "Electrical conductivity and electron paramagnetic resonance investigations in manganese-doped polycrystalline sodium titanate ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$)", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2, (1991), 89-93.
- [29] P. Pasierb, S. Komornicki, R. Gajerski, S. Kozinski, P. Tomczyk, M. Rekas, "Electrochemical gas sensor materials studied by impedance spectroscopy part II: reference electrode and solid electrolyte/electrode system", *Journal of Electroceramics*, 8, (2002), 57-64.

[30] S. H. Chan, X. J. Chen, K. A. Khor, "Cathode micromodel of solid oxide fuel cell", *J. Electrochem. Soc.*, 151, (2004), A164-A172.

[31] J. Ramirez-Salgado, P. Fabry, "Investigation of a reference electrode based on perovskite oxide for second kind potentiometric gas sensor in open systems", *Sensors and Actuators B*, 77, (2001), 339-345.

Chapitre V : Réalisation et étude de capteurs potentiométriques pour la détection de CO₂

Un capteur potentiométrique est défini par une chaîne électrochimique dans laquelle chaque interface est le siège d'un équilibre d'échange chimique entre les espèces et les deux phases en contact. Dans les chapitres précédents, nous avons étudié les divers matériaux à la base des électrodes de travail (sensible) et de référence ainsi que l'électrolyte. Le critère commun à ces matériaux est la conductivité ionique par l'ion sodium assurant ainsi une continuité dans la chaîne électrochimique de notre capteur.

Dans ce chapitre, nous aborderons la réalisation des capteurs par différentes techniques de dépôt et les tests sous atmosphère contrôlée. Notre objectif est d'étudier la thermodynamique, l'influence des interférents, la durée de vie et le temps de réponse des capteurs.

I. Réalisation des capteurs

Nos capteurs potentiométriques à CO₂ sont constitués, en tant qu'électrolyte solide à sodium, de pastilles de NASICON d'un diamètre d'environ 10 mm et d'une épaisseur de 1 à 2 mm. La plupart de nos capteurs ont été préparés en configuration symétrique dans laquelle chaque électrode est déposée sur une face de la pastille de NASICON. Quelques configurations ont aussi été réalisées (figure V-1). Plusieurs techniques ont été employées pour effectuer ces dépôts.

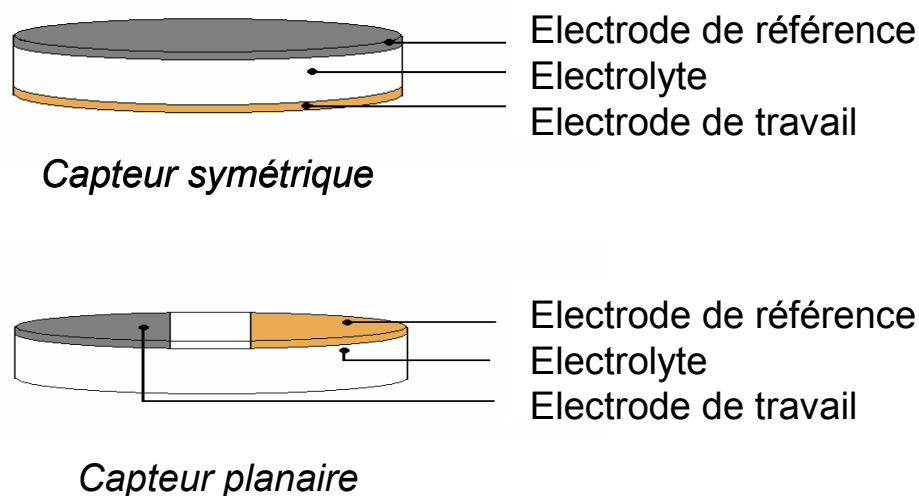


Figure V-1 : Schémas de réalisation de capteurs symétriques et plans

A. Application de peintures

L'application de peintures est la technique la plus simple pour les électrodes. Elle consiste à préparer une encre à partir de poudres des constituants. Pour nos capteurs, deux encres sont requises: une pour l'électrode de référence et une pour l'électrode de travail (sensible). Les proportions massiques des encres sont les suivantes:

- 35 % d'éthanol,
- 32 % de terpineol,
- 1,5 % de polyvinylbutanal (PVB),
- 1,5 % de polyvinylpyrrolidone (PVP),
- 15 % de poudre des matériaux d'électrodes ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ou $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{BaCO}_3$ ou Na_2CO_3).
- 15 % de laque d'or (électrode de travail) ou de poudre de LSM (électrode de référence).

Les encres sont déposées à l'aide d'un pinceau ou d'un pulvérisateur sur la pastille de NASICON en suivant une procédure précise. L'électrode de référence est la première à être réalisée. En effet, pour que le composite $\text{LSM}-\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ présente une bonne adhérence vis-à-vis du support, la température de frittage doit être de 800°C pendant 2 heures. Or le composite $\text{Au}-\text{Na}_2\text{CO}_3$, ou $\text{Au}-\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{BaCO}_3$, de l'électrode sensible ne supporte pas une telle température et doit être fritté à 750°C pendant 1 heure. L'électrode de référence subit donc deux traitements thermiques mais ceci ne semble pas influencer le comportement du capteur.

B. Carbonates fondus

Une deuxième possibilité pour préparer l'électrode sensible est décrite dans la littérature [1-4]. Nous l'appelons la technique des « carbonates fondus ». Dans un premier temps, la poudre de carbonate de sodium est déposée sur une grille d'or en contact avec la surface de la pastille de NASICON. Le carbonate de sodium est ensuite fondu en chauffant au dessus de son point de fusion puis refroidi par une trempe. De ce fait, l'électrode de travail présente une très bonne adhérence sur le support.

L'électrode de référence est ensuite réalisée par application d'une peinture (*cf. chapitre V.I.A*). En effet, on ne peut pas envisager ici une technique des « titanates fondus ». Les températures trop élevées de ces matériaux risqueraient d'endommager la pastille de NASICON.

C. Sérigraphie

Une dernière technique a été envisagée grâce à une collaboration avec le centre de Science des Procédés Industriels et Naturels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (Pr. Pijolat et Dr. Viricelle) : la sérigraphie. Elle consiste à déposer à l'aide d'une raclette une encre sur un substrat à travers les mailles d'un écran (figure IV-2) dont la forme définit celle du dépôt désiré. L'épaisseur des couches est de l'ordre de quelques micromètres après frittage. Cette épaisseur est fonction du nombre de dépôts, de la taille de grains des matériaux constituant l'encre de sérigraphie et du maillage du tamis.

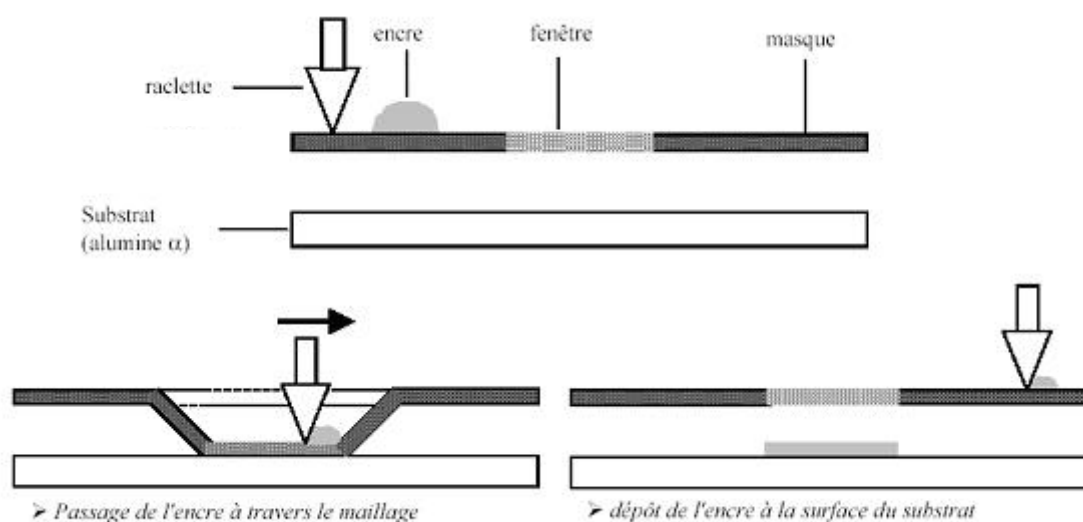


Figure V-2 : Principe de la sérigraphie [5]

L'encre de sérigraphie (ou pâte) doit posséder des propriétés de thixotropie : la viscosité doit diminuer proportionnellement à la contrainte mécanique (exemple : la pression lors du passage de la raclette). Dans ce cas, la pâte doit être suffisamment liquide pour traverser les mailles mais suffisamment visqueuse pour conserver la forme du masque et ne pas s'étaler au-delà de la fenêtre. La préparation de l'encre est importante pour obtenir de telles propriétés. Elle repose sur un mélange précis de la poudre du matériau, d'un liant organique et d'un solvant. La poudre du matériau d'électrode est broyée puis tamisée afin d'obtenir une granulométrie homogène. Le liant organique est mélangé avec celle-ci jusqu'à l'obtention d'une encre épaisse. Le solvant est ajouté pour ajuster la viscosité de la pâte ainsi obtenue. La mise au point de nos encres a été réalisée selon le protocole mis en place à l'Ecole des Mines.

Le protocole d'élaboration est le suivant. L'électrode de référence est d'abord déposée sur une face de la pastille de NASICON. Cet assemblage est étuvé à 100°C pendant 20 minutes puis fritté à 800°C pendant 2 heures. Après refroidissement, le mélange de carbonates est déposé sur la deuxième face de la pastille. Après un étuvage à 100°C pendant 20 minutes, l'ensemble est fritté à 750°C pendant 1 heure. Pour finir, une pâte d'or est déposée par sérigraphie sous la forme d'une grille (forme obtenue par un masque) sur la face de l'électrode de travail puis calcinée à 750°C pendant 1 heure.

II. Dispositif expérimental pour la mesure de la réponse des capteurs en fonction de la pression partielle de CO₂

Le système de mesure est constitué d'un dispositif fournissant les mélanges gazeux à une cellule de mesure et d'un dispositif d'acquisition piloté par un ordinateur (figure V-3).

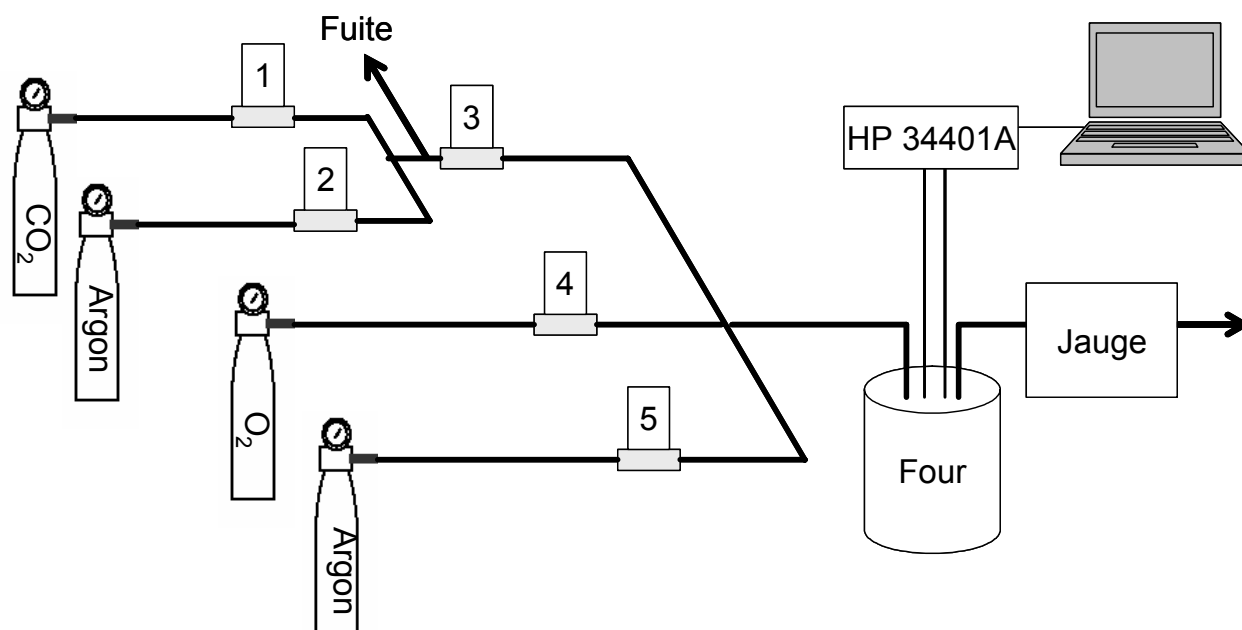


Figure V-3 : Schéma du dispositif expérimental pour tester les capteurs

Les mélanges gazeux sont réalisés à l'aide de plusieurs débitmètres massiques (Brooks 5850TR) et de bouteilles d'argon, d'oxygène et de CO₂ à une concentration soit de 100%, soit de 5% dans de l'azote. Dans notre étude, la cellule de mesure est toujours balayée par un débit total constant égal à 5 L/h, en ajustant les débitmètres n° 3, 4 et 5. Ceci permet de fixer la pression partielle d'oxygène à 0,2 bar en laissant passer un débit de 1 L/h sur la ligne (4). Les débitmètres n° 1 et 2 permettent la dilution du dioxyde de carbone (à 100% ou à 5%) dans de l'argon ; le débitmètre n° 3 ne laisse passer qu'un faible débit (0,5 L/h). Le débitmètre n° 5

sert uniquement à compléter le débit total à 5 L/h. Ce système aboutit à une gamme de pressions partielles de CO₂ comprise entre 5.10^{-5} et 0,15 bar avec une pression partielle d'oxygène constante à 0,2 bar. En dessous de 5.10^{-5} la valeur de la teneur n'est plus crédible.

La valeur de la pression partielle d'oxygène est contrôlée à l'aide d'une jauge électrochimique (à base de zircone) placée à la sortie du four. Le four dans lequel est testé le capteur assure des températures de travail comprises entre 100° et 700°C. La mesure du potentiel est réalisée par des fils de platine en contact avec la surface de chaque électrode. Pour un capteur symétrique, la cellule est similaire à celle utilisée lors des mesures d'impédance (*cf. chapitre II*). En revanche pour les capteurs planaires celle-ci doit être modifiée comme montré sur la figure V-4.

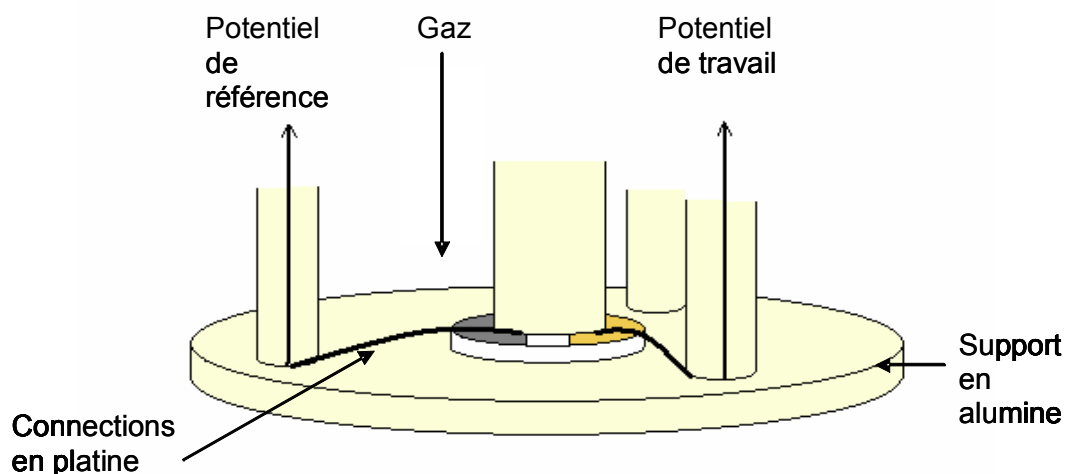


Figure V-4 : Schéma de l'installation d'un capteur planaire

Dans tous les cas, le protocole de mesure est le même et consiste à établir un équilibre thermodynamique entre le capteur et le gaz pour chaque pression partielle de CO₂. Les temps de stabilisation varient en fonction de la température et de la pression partielle de CO₂ et ils seront étudiés un peu plus loin dans le paragraphe (*cf. chapitre V.V.C*) traitant des temps de réponse. Avant chaque changement de température et/ou de capteurs, ceux-ci sont soumis à une atmosphère ne contenant que de l'argon et 0,2 bar d'oxygène pendant une nuit. Quand la valeur du potentiel est stable, les mesures peuvent commencer. Celles-ci sont réalisées avec une pression partielle de CO₂ croissante de 5.10^{-5} jusqu'à 0,15 bar puis décroissante jusqu'à 5.10^{-5} bar afin de tester la réversibilité de la réponse électrique du système.

La gamme de pressions partielles de CO₂ est fonction de la fiabilité des valeurs de débits issues des débitmètres. Pour valider les pressions partielles de CO₂ calculées, le

dispositif expérimental sans capteur a été couplé avec un microchromatographe MicroGC Varian CP-2003. Ce dernier est équipé de trois colonnes permettant de dissocier la surface des pics et le temps de rétention spécifique à chaque gaz. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés seulement aux pics de CO₂ et d'O₂. La première étape consistait à trouver les temps de rétention propres à ces deux espèces. Pour mesurer celui de l'oxygène, un gaz contenant 80% d'azote et 20% d'oxygène a été injecté dans le microchromatographe et pour celui du dioxyde de carbone, un gaz constitué d'azote et de 5% de dioxyde de carbone. Les temps de rétention et les surfaces des pics pour chaque espèce sont reportés dans le tableau V-1.

Tableau V-1 : Temps de rétention et surface des pics correspondant à l'oxygène et au dioxyde de carbone

Espèces gazeuses	Proportion en volume	Temps de rétention	Log (intensité)
O ₂	20%	~ 37 s	~ 5,56
CO ₂	5%	~ 51 s	~ 6,46

Une fois ce repérage effectué, le mélange des gaz balayant le dispositif expérimental a été analysé à chaque incrément de CO₂. Pour que les mesures soient les plus fiables, le gaz a été étudié dix minutes après l'augmentation de CO₂. A chaque ajout, nous suivons l'évolution de la surface du pic de la pression partielle CO₂ et celle de la pression partielle de O₂. La figure V-5 illustre la surface des pics de dioxyde de carbone et d'oxygène en fonction de la pression partielle de CO₂.

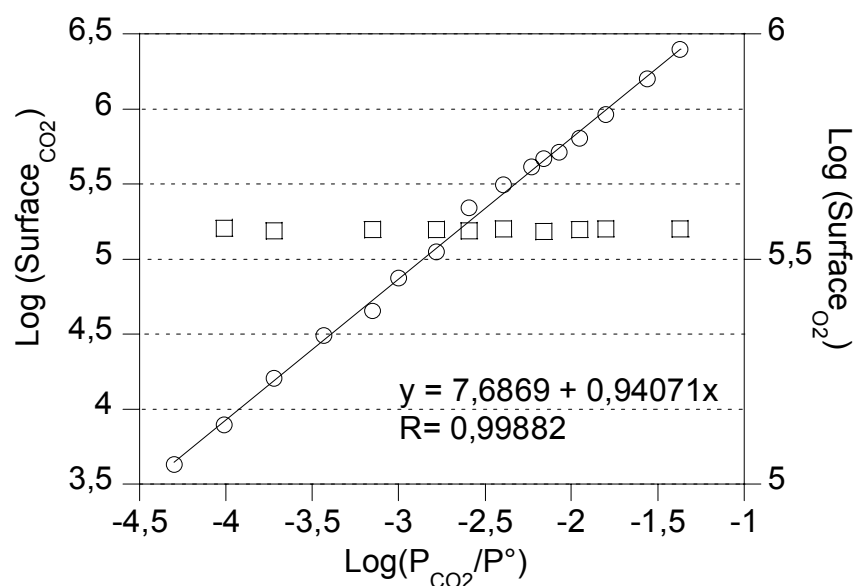


Figure V-5 : Evolution de la surface des pics de CO₂ (○) et O₂ (□) en fonction la pression partielle de CO₂ pour un dispositif sans capteur

La figure V-5 montre que la surface du pic de CO₂ est une fonction linéaire de la pression partielle de CO₂. Le coefficient de régression linéaire est satisfaisant et permet de conclure que les pressions partielles de CO₂ sont correctement étalonnées dans notre dispositif expérimental. En outre, on remarque que la surface du pic de l'oxygène est stationnaire en fonction de la pression partielle de CO₂ avec une valeur de l'ordre de 5,6. Cette grandeur est proche de celle observée dans le cas d'un gaz contenant 20% d'oxygène. On peut donc conclure que la quantité d'oxygène reste constante et égale à 20% lorsque la pression partielle de CO₂ évolue dans notre système de mélange de gaz.

Cependant, pour vérifier qu'il n'y a pas de fluctuation de teneur en CO₂ introduite pas le capteur en fonctionnement, un étalonnage du gaz a été effectué sur le même dispositif mais avec un capteur fonctionnant à une température de 700°C. Le gaz a alors été analysé à l'aide du microchromatographe lorsque la réponse délivrée par le capteur est stabilisée (figure V-6).

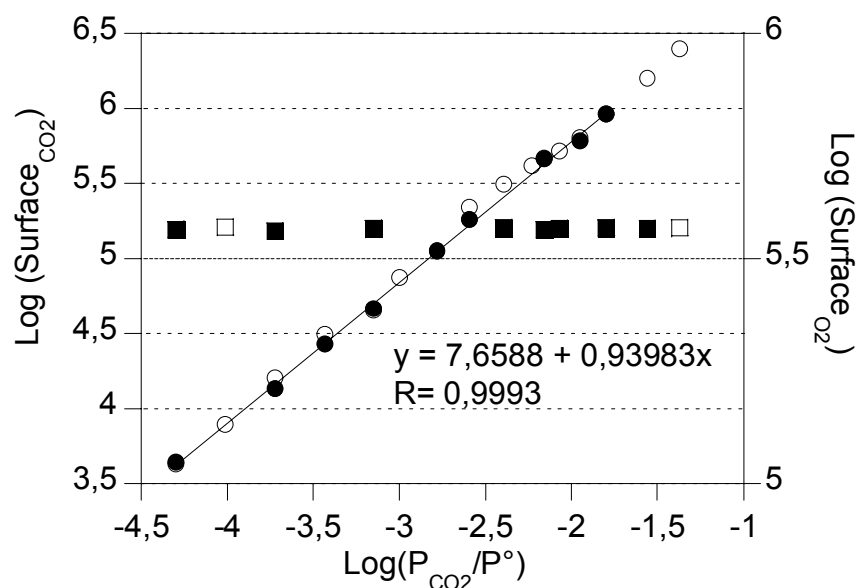


Figure V-6 : Evolution de la surface des pics de CO₂ (●) et O₂ (■) en fonction la pression partielle de CO₂ pour un dispositif avec capteur et sans capteur (□, ○)

On observe que l'évolution mesurée avec capteur se superpose à la droite mesurée sans capteur. La pression partielle d'oxygène est restée constante au cours des différents ajouts de CO₂.

Les deux analyses, avec ou sans capteur, ont abouti à des valeurs très proches, ce qui a permis de valider la gamme de pressions partielles de CO₂ obtenue par les débitmètres.

III. Choix des électrodes de travail et de référence

Dans la conception de notre capteur potentiométrique ouvert, le choix des matériaux d'électrodes est très important. En effet, l'électrode de travail doit être sensible au gaz étudié et à l'oxygène alors que l'électrode de référence ne doit être sensible qu'à l'oxygène. Dans la littérature, les matériaux formant l'électrode de travail sont le plus souvent du carbonate de sodium pur, des mélanges binaires de carbonates, du carbonate de lithium pur ou des mélanges binaires. Les différentes études réalisées sur la nature de l'électrode de travail ont montré un effet bénéfique des mélanges de carbonates sur la réponse électrique des capteurs lors de la présence d'humidité. Par exemple, Miura *et al.* [1, 2] ont observé un taux optimal de baryum dans un mélange avec du carbonate de sodium de l'ordre de 60% molaire soit environ 60% massique. Selon ces auteurs, à partir de cette quantité, l'humidité n'est plus un interférent pour le capteur.

Dans le chapitre II, nous avons étudié l'électrode de travail et notre choix s'est fixé à l'utilisation de carbonate de sodium ou à des mélanges binaires (sodium, baryum). Ce choix est justifié par la conduction ionique (Na⁺) des matériaux constituant nos capteurs, assurant ainsi la continuité de la chaîne électrochimique. Pour étudier l'effet de ces matériaux sur les capteurs, différentes compositions ont été retenues dans la réalisation de l'électrode de travail. Les proportions exprimées en pourcentage massique sont données dans le tableau V-2.

Tableau V-2: Compositions de l'électrode de travail

Composition	Na ₂ CO ₃ (%)	BaCO ₃ (%)
A	100	0
B	75	25
C	50	50
D	25	75

Elles ont été choisies en fonction du taux annoncé par Miura *et al.* [1, 6] afin de comparer les résultats. Dans l'élaboration de notre électrode de travail, l'or a été utilisé comme conducteur électronique. Ce rappel est important car la littérature a fourni des exemples de capteurs où l'électrode de travail comportait du platine.

Généralement, le platine ne pose aucun problème lorsqu'il est employé à hautes températures. Cependant, nous avons constaté lors de la caractérisation électrique d'une pastille de carbonate de sodium présentant des électrodes en platine, que la présence de CO₂ et les changements successifs de température ont modifié la surface de nos électrodes. A l'issue de ces expériences, la couleur grise caractéristique du platine a laissé place à une couleur brun orange. Une analyse par diffraction de rayons X a montré la présence de la phase Na₂PtO₃. Il semble donc que l'utilisation de platine ne soit pas toujours adéquate pour la réalisation d'une électrode de travail à base de carbonate de sodium. Leonhard *et al.* [7] ont observé un effet néfaste du platine sur la réponse électrique de capteurs. La comparaison entre un capteur qu'ils avaient réalisé avec une électrode de platine en couche épaisse et un autre capteur avec une électrode de platine rhodié en couche mince a montré une différence de potentiel plus importante et une pente plus faible pour la couche épaisse. Les auteurs ont observé de meilleurs résultats en utilisant de l'or.

Pour cette raison, dans tous nos capteurs (*cf. chapitre V.I*), l'or a été choisi comme conducteur électronique mélangé avec le carbonate de sodium (peinture, pulvérisation et carbonates fondus) ou déposé en surface (sérigraphie).

Le chapitre IV concernait les titanates de sodium soit sous forme de mélange Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃ soit associés à un oxyde de titane Na₂Ti₆O₁₃/TiO₂, retenus pour être les constituants de l'électrode de référence. Ces matériaux ne réagissent, *a priori*, qu'à l'oxygène, sans aucune interaction avec CO₂. Les différentes études utilisant ces matériaux comme électrode de référence n'ont concerné qu'une seule composition pour chaque titanate de sodium [3, 4, 8-11] ou une autre référence basée sur le couple Na₂Ti₆O₁₃/TiO₂. Dans notre cas, nous pouvons contrôler la synthèse des mélanges des titanates et les obtenir en différentes proportions. Cependant, nous nous sommes limités à trois compositions pour l'étude sur les capteurs (tableau V-3).

Tableau V-3 : Compositions de l'électrode de référence

Composition	Na ₂ Ti ₃ O ₇ (%)	Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ (%)
1	65	35
2	55	45
3	35	65

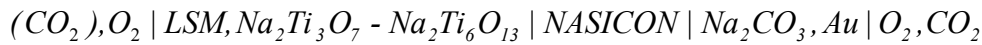
Nous proposerons également un capteur basé sur une électrode de référence Na₂Ti₆O₁₃/TiO₂. Au début de nos expérimentations, nous nous sommes heurtés à de nombreux problèmes d'adhérence de ce type de matériaux à la surface du NASICON. Aucune des techniques ne nous a offert un dépôt présentant une tenue mécanique suffisante après recuit. Récemment, nous avons pu préparer une encre de ces composés répondant à ce critère. La composition est similaire à ce que nous avons décrit dans la partie A.1 de ce chapitre, seules les quantités de liant organique et de solvant varient légèrement par rapport à l'encre utilisée pour les titanates de sodium.

IV. Aspect thermodynamique

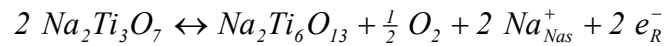
Le premier capteur ouvert à référence mixte, dont la chaîne électrochimique a été décrite, a été proposé par Maier *et al.* [12]. Dans notre étude, les capteurs diffèrent par la présence de LSM comme conducteur électronique dans l'électrode de référence. Ce matériau est connu pour ses propriétés catalytiques de la réaction à oxygène mais n'intervient pas au niveau thermodynamique. La chaîne électrochimique de nos capteurs est la suivante :



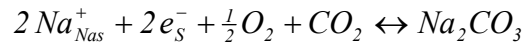
ou bien



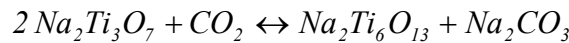
La réaction d'électrode à la référence (R) s'écrit :



A l'électrode sensible (S) avec ou sans mélange binaire contenant du carbonate de baryum, seule l'échange de Na⁺ est envisagé [1, 6] et la réaction est :



Finalement, la réaction totale aux bornes du capteur peut s'exprimer ainsi :



Avec l'égalité des potentiels chimiques aux interfaces et au sein du matériau (équipotentielle : condition d'équilibre), on peut écrire, dans l'hypothèse où chaque matériau forme des phases pures :

$$\begin{cases} \mu_{CO_2} + \frac{1}{2} \mu_{O_2} + 2 \tilde{\mu}_{Na_{Nas}^+} + 2 \tilde{\mu}_{e_S^-} = \mu_{Na_2CO_3}^0 \\ \mu_{Na_2Ti_6O_{13}}^0 + \frac{1}{2} \mu_{O_2} + 2 \tilde{\mu}_{Na_{Nas}^+} + 2 \tilde{\mu}_{e_R^-} = 2 \mu_{Na_2Ti_3O_7}^0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \mu_{CO_2}^0 + RT \ln \left(\frac{p_{CO_2}}{p^0} \right) + \frac{1}{2} \mu_{O_2}^0 + RT \ln \left(\frac{p_{O_2}}{p^0} \right) + 2 \tilde{\mu}_{Na_{Nas}^+} + 2 \mu_{e_S^-} - 2F\varphi_S = \mu_{Na_2CO_3}^0 \\ \mu_{Na_2Ti_6O_{13}}^0 + \frac{1}{2} \mu_{O_2}^0 + RT \ln \left(\frac{p_{O_2}}{p^0} \right) + 2 \tilde{\mu}_{Na_{Nas}^+} + 2 \mu_{e_{Ref}^-} - 2F\varphi_R = 2 \mu_{Na_2Ti_3O_7}^0 \end{cases}$$

soit globalement

$$\varphi_S - \varphi_R = \frac{1}{2F} \left(2 \mu_{Na_2Ti_3O_7}^0 + \mu_{CO_2}^0 - \mu_{Na_2Ti_6O_{13}}^0 - \mu_{Na_2CO_3}^0 \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{CO_2}}{p^0} \right)$$

$$\varphi_S - \varphi_R = \frac{-\Delta G_l^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{CO_2}}{p^0} \right)$$

où ΔG_l^0 correspond à l'enthalpie libre standard de la réaction du capteur

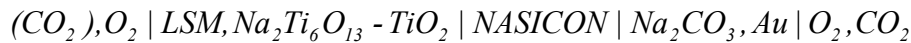
La différence de potentiel ΔE entre les deux électrodes est alors donnée par la relation suivante:

$$\Delta E = \varphi_S - \varphi_R = E_l^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{CO_2}}{p^0} \right) \quad (1)$$

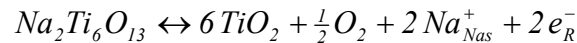
Dans le cas où la référence est constituée d'un mélange entre Na₂Ti₆O₁₃ et TiO₂ issu de la synthèse de Na₂Ti₆O₁₃ (cf. *Chapitre IV*), la chaîne électrochimique est la suivante:



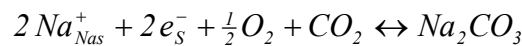
ou



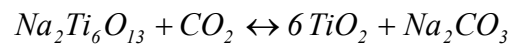
La réaction d'électrode à la référence (R) est alors :



A l'électrode sensible (S) avec ou sans mélange binaire contenant du carbonate de baryum, la réaction est :



Finalement, la réaction totale s'exprime ainsi :



L'utilisation des potentiels chimiques aux interfaces et au sein du matériau, dans l'hypothèse où chaque matériau forme des phases pures, conduit aux relations :

$$\begin{cases} \mu_{CO_2} + \frac{1}{2}\mu_{O_2} + 2\tilde{\mu}_{Na_{Na_2CO_3}^+} + 2\tilde{\mu}_{e_S^-} = \mu_{Na_2CO_3}^0 \\ 6\mu_{TiO_2}^0 + \frac{1}{2}\mu_{O_2} + 2\tilde{\mu}_{Na_{Na_2Ti_6O_{13}}^+} + 2\tilde{\mu}_{e_R^-} = \mu_{Na_2Ti_6O_{13}}^0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \mu_{CO_2}^0 + RT\ln\left(\frac{p_{CO_2}}{p^0}\right) + \frac{1}{2}\mu_{O_2}^0 + RT\ln\left(\frac{p_{O_2}}{p^0}\right) + 2\tilde{\mu}_{Na_{Na_2CO_3}^+} + 2\mu_{e_S^-} - 2F\varphi_S = \mu_{Na_2CO_3}^0 \\ 6\mu_{TiO_2}^0 + \frac{1}{2}\mu_{O_2}^0 + RT\ln\left(\frac{p_{O_2}}{p^0}\right) + 2\tilde{\mu}_{Na_{Na_2Ti_6O_{13}}^+} + 2\mu_{e_R^-} - 2F\varphi_{Ref} = \mu_{Na_2Ti_6O_{13}}^0 \end{cases}$$

$$\varphi_S - \varphi_R = \frac{1}{2F}(\mu_{Na_2Ti_6O_{13}}^0 + \mu_{CO_2}^0 - 6\mu_{TiO_2}^0 - \mu_{Na_2CO_3}^0) + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{p_{CO_2}}{p^0}\right)$$

$$\varphi_S - \varphi_R = \frac{-\Delta G_2^0}{2F} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{p_{CO_2}}{p^0}\right)$$

où ΔG_2^0 correspond à l'enthalpie libre standard de la réaction globale.

La différence de potentiel ΔE entre les deux électrodes est donnée par la relation :

$$\Delta E = \varphi_S - \varphi_R = E_2^0 + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{p_{CO_2}}{p^0}\right) \quad (2)$$

Les potentiels standards théoriques E_1^0 et E_2^0 de ces deux types de capteurs peuvent être calculés grâce aux données thermodynamiques, dans l'hypothèse où toutes les phases sont pures. Le calcul est issu des expressions des enthalpies libres de chaque capteur.

$$E_1^0 = \frac{-\Delta G_1^0}{2F} = \frac{1}{2F}(2\mu_{Na_2Ti_3O_7}^0 + \mu_{CO_2}^0 - \mu_{Na_2Ti_6O_{13}}^0 - \mu_{Na_2CO_3}^0) \quad (3)$$

$$E_2^0 = \frac{-\Delta G_2^0}{2F} = \frac{1}{2F}(\mu_{Na_2Ti_6O_{13}}^0 + \mu_{CO_2}^0 - 6\mu_{TiO_2}^0 - \mu_{Na_2CO_3}^0) \quad (4)$$

avec

$$-\Delta G_1^0 = 2\mu_{Na_2Ti_3O_7}^0 + \mu_{CO_2}^0 - \mu_{Na_2Ti_6O_{13}}^0 - \mu_{Na_2CO_3}^0 \quad (5)$$

$$-\Delta G_2^0 = \mu_{Na_2Ti_6O_{13}}^0 + \mu_{CO_2}^0 - 6\mu_{TiO_2}^0 - \mu_{Na_2CO_3}^0 \quad (6)$$

Dans l'hypothèse où le potentiel chimique μ° de chaque espèce est égal à son enthalpie libre molaire ($G_m^\circ = \mu^\circ$), celle-ci peut être calculée selon l'expression suivante :

$$G_m^\circ = \Delta_f H_m^\circ(298,15\text{ K}) + \int_{298,15}^T C_{p,m}^\circ dT - T \left\{ \Delta_f S_m^\circ(298,15\text{ K}) + \int_{298,15}^T \frac{C_{p,m}^\circ}{T} dT \right\} \quad (7)$$

En collaboration avec le Laboratoire de Thermodynamique et de Physico Chimie de Métallurgie (Dr. Wouters), nous avons pu accéder à la base de données FACTSAGE qui regroupe toutes les grandeurs thermodynamiques des éléments et de nombreux composés. Toutes ces grandeurs thermodynamiques sont exprimées sous forme de polynômes. Dans notre cas, seule l'enthalpie libre était nécessaire pour le calcul du potentiel standard de chaque équilibre, il s'écrit :

$$G^\circ(T) = a + b \times T + c \times T \times \ln(T) + d \times T^2 + e \times T^{-1} + f \times T^{0,5} + g \times \ln(T) + h \times T^{-2} + i \times T^3$$

Les constantes a, b, c, d, e, f, g, h et i sont propres à chaque espèce chimique. De l'expression des polynômes, on peut alors calculer les potentiels standards et les représenter en fonction de la température (figure V-7).

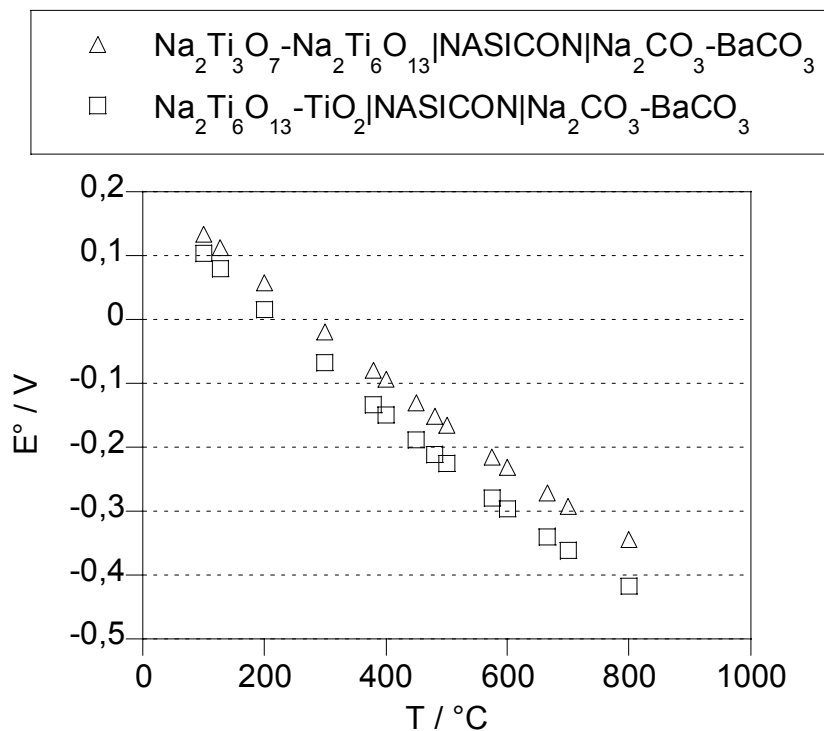


Figure V-7 : Calcul thermodynamique du potentiel standard pour des capteurs dont l'électrode de référence est : (Δ) Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃ et (□) Na₂Ti₆O₁₃/TiO₂ pour 1,013 bar et 1 mole

L'étude des performances d'un capteur se base essentiellement sur la valeur de la pente expérimentale. Plus cette dernière est proche de la théorie plus le capteur possède un comportement nernstien et rend compte de l'équilibre avec CO₂. Cependant, rares sont les auteurs à s'interroger sur la valeur expérimentale de E° pour confirmer le comportement thermodynamique de leurs capteurs.

V. Caractérisation expérimentale

A. Choix de la méthode de dépôt

Cette partie expérimentale présente les résultats issus des tests des capteurs dont les électrodes ont été réalisées par différentes méthodes de dépôt (*cf. chapitre V.I*). Pour chaque technique (peinture, carbonates fondus et sérigraphie), nous avons testé deux capteurs symétriques en fonction de la pression partielle de CO₂ pour une température de 480°C et pour une composition de 65%Na₂Ti₃O₇-35%Na₂Ti₆O₁₃ pour l'électrode de référence et de 75%Na₂CO₃-25%Na₂CO₃ pour l'électrode de travail. Le choix de ces compositions s'est fait par rapport aux études antérieures menées par Ramirez-Salgado sur les mêmes capteurs [11].

1. Application de peinture

La figure V-8 présente l'évolution de la réponse de deux capteurs a priori identiques (Capteur 1 et Capteur 2) en fonction de la pression partielle du CO₂.

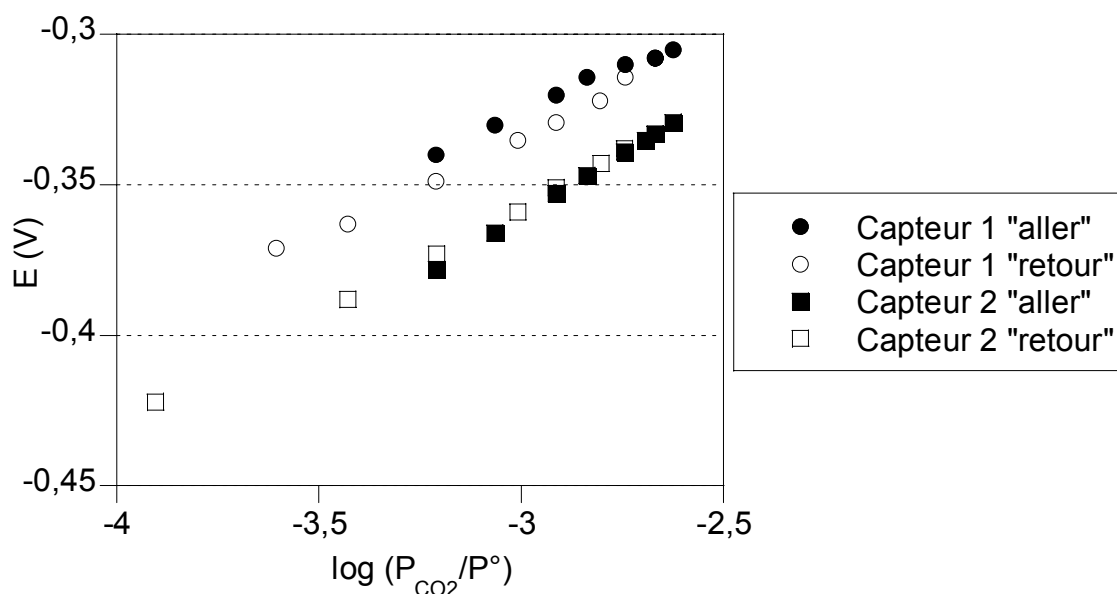


Figure V-8 : Résultats obtenus pour deux capteurs réalisés par application de peintures

Les électrodes des deux capteurs ont été préparées à partir des mêmes encres et suivant le protocole décrit dans la partie I.A de ce chapitre pour les deux électrodes. On observe cependant sur la figure V-8 une différence entre les réponses des deux dispositifs bien qu'elles soient toutes les deux linéaires en fonction du logarithme de la pression partielle de CO₂. Les pentes expérimentales respectives des capteurs 1 et 2 valent 68,87 mV/dec et 73 mV/dec et sont relativement proches de la valeur théorique qui est égale à 74,7 mV/dec à 480°C. Cependant, leur potentiel standard varie assez largement ($E^\circ = -0,124$ V pour le capteur 1 et $E^\circ = -0,139$ V pour le capteur 2). La technique de l'application de peintures conduit donc à des problèmes de reproductibilité dans la préparation de nos capteurs.

2. Carbonates fondus

Comparons maintenant le signal électrique de deux capteurs dont l'électrode de travail a été réalisée par la méthode des carbonates fondus (*cf. chapitre V.I.B*) et l'électrode de référence par application d'une peinture (*cf. chapitre V.I.A*). Le suivi de la différence de potentiel est reporté sur la figure V-9 en fonction du logarithme de la pression partielle de CO₂. Dans ce cas, les remarques sont équivalentes à celles faites pour l'application de peintures. En effet, les deux courbes de réponse des capteurs 3 et 4 varient chacune différemment avec des valeurs de potentiel standard E° égales à -0,096 V pour le capteur 3 et -0,053V pour le capteur 4. Les pentes expérimentales prennent pour valeur 79,65 mV/dec et 81,08 mV/dec. En les comparant à la valeur théorique (74,7 mV/dec à 480°C), les pentes sont plus fortes et les capteurs présentent un comportement « sur-nernstien ».

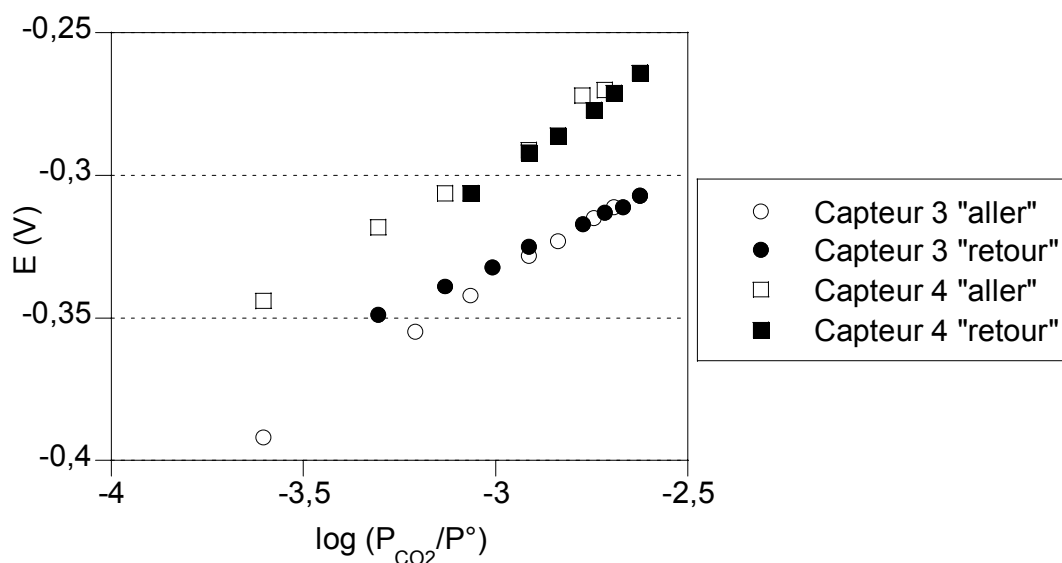


Figure V-9 : Résultats obtenus pour deux capteurs réalisés par la technique des « carbonates fondus »

3. Sérigraphie

Cette dernière technique de dépôt permet généralement un contrôle sur l'épaisseur des couches de matériaux. Les électrodes (sensible et référence) des capteurs 5 et 6 ont été réalisés à l'aide des mêmes encres de sérigraphie et leurs réponses électriques sont présentée sur la figure V-10.

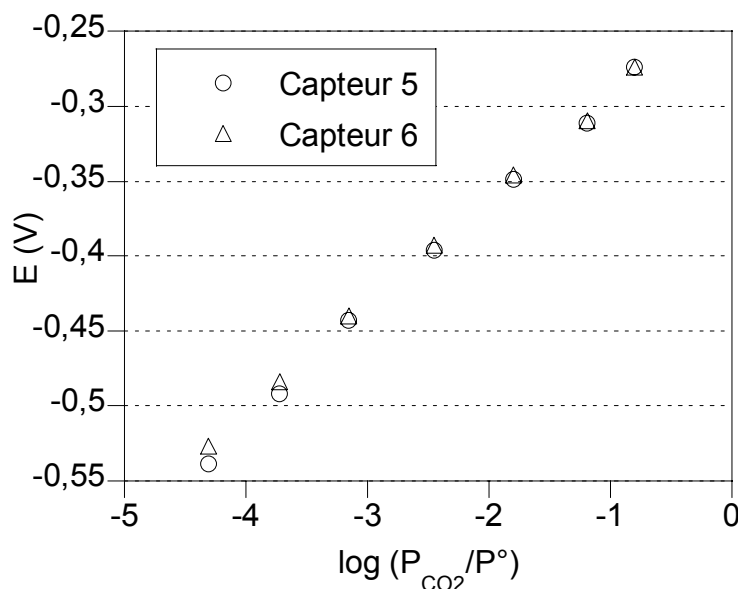


Figure V-10 : Résultats obtenus pour deux capteurs réalisés par sérigraphie (aller et retour)

On observe que les deux droites sont quasiment confondues dans toute la gamme de pressions partielles de CO₂. Les pentes expérimentales (73,8 mV/dec pour le capteur 5 et 70,8 mV/dec pour le capteur 6), sont proches de la valeur théorique. On peut remarquer que la valeur du potentiel standard des capteurs 5 et 6 est identique.

Ces résultats montrent que la sérigraphie apparaît alors comme la méthode offrant le plus de reproductibilité dans la réalisation des électrodes de nos capteurs, avec des réponses nerntiennes satisfaisantes.

4. Conclusion

Cette étude de l'effet des méthodes de dépôt sur la réponse des capteurs fait ressortir des problèmes de reproductibilité dans deux cas sur trois. La sérigraphie offre des résultats satisfaisants sur la réponse (pente expérimentale et potentiel standard E°) comme le montre le tableau V-4. Dans les autres cas (application de peintures et carbonates fondus), un écart de potentiels est notable entre deux capteurs fabriqués de la même façon (capteur 1/capteur 2 et capteur 3/capteur 4). Cependant, si l'on ne s'intéresse qu'aux pentes expérimentales toutes les

techniques de dépôt présentent des valeurs assez proches de la valeur théorique avec cependant parfois un comportement sur-nernstien (carbonates fondus) ou sous-nernstien (les 2 autres techniques de dépôt).

Tableau V-4 : Comparaison des résultats des capteurs en fonction de la technique de dépôt

	Technique de dépôt	Pente théorique (mV/dec)	Pente expérimentale (mV/dec)	E° (V)
Capteur 1	Peinture	74,7	68,9	-0,124
Capteur 2	Peinture		73,0	-0,139
Capteur 3	Carbonates fondus		79,6	-0,096
Capteur 4	Carbonates fondus		81,1	-0,053
Capteur 5	Sérigraphie		73,8	-0,217
Capteur 6	Sérigraphie		70,8	-0,220

L'étude présentée porte sur une seule composition (65%Na₂Ti₃O₇-35%Na₂Ti₆O₁₃) et une seule température de 480°C. Nous avons étendu ce travail aux autres compositions (55%Na₂Ti₃O₇-45%Na₂Ti₆O₁₃ et 35%Na₂Ti₃O₇-65%Na₂Ti₆O₁₃) de l'électrode de référence et à d'autres températures (400° à 700°C) et les résultats ont confirmé les précédents. Cette étude permet de valider la sérigraphie comme méthode de dépôt des électrodes pour la suite de notre travail.

B. Réponses en fonction de P(CO₂)

Le choix de la sérigraphie comme méthode de dépôt a permis de mener une étude sur l'influence de la composition des électrodes (travail et référence) sur la réponse des capteurs symétriques en fonction de la pression partielle de CO₂. L'électrode de référence a été réalisée avec plusieurs compositions en Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃ (65%-35% ; 55%-45% et 35%-65%) ou une composition en Na₂Ti₆O₁₃/TiO₂ (80%-20% en volume).

1. Résultats sur des capteurs ayant pour référence Na₂Ti₃O₇/ Na₂Ti₆O₁₃

A l'aide de la sérigraphie, nous avons réalisé trois capteurs dans lesquels la composition de l'électrode de travail est fixée à 75% en Na₂CO₃ et à 25% en BaCO₃ et celle de la référence varie en rapport Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃ (65%-35%, 55%-45% et 35%-65%). La chaîne électrochimique des capteurs est alors décrite par la relation suivante:

a) Capteur à référence 65% Na₂Ti₃O₇-35% Na₂Ti₆O₁₃

Il apparaît, sur la figure V-11, que les réponses électriques des capteurs ainsi réalisés sont linéaires en fonction de la pression partielle de CO₂. Ce phénomène est représentatif d'un comportement de type nernstien. Le tableau V-5 permet la comparaison entre les pentes expérimentales et théoriques pour chaque température.

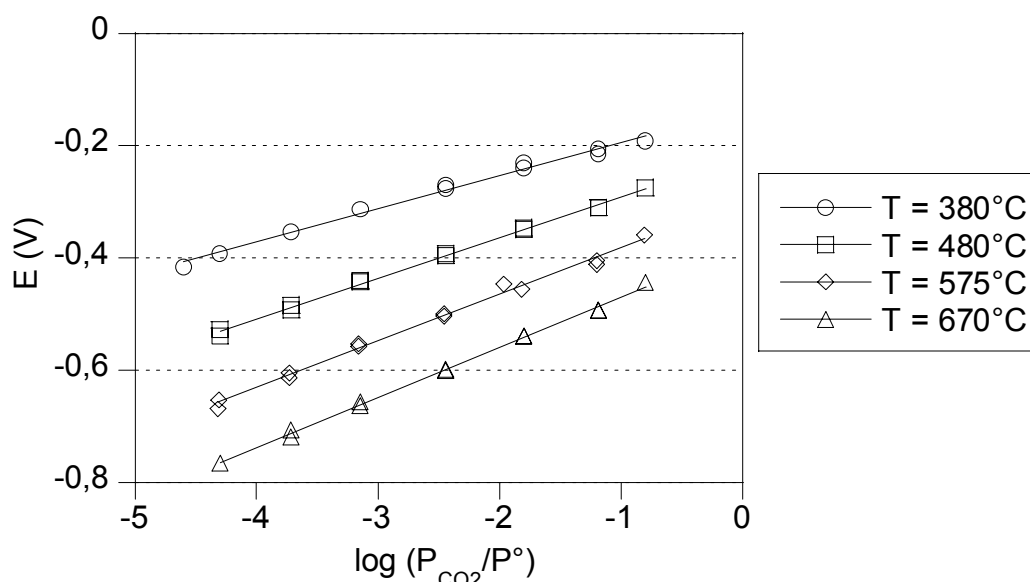


Figure V-11: Résultats avec un capteur de composition 65%Na₂Ti₃O₇-35%Na₂Ti₆O₁₃ à l'électrode de référence et 75%Na₂CO₃-25%BaCO₃ à l'électrode sensible

Les valeurs des pentes expérimentales sont proches de la théorie surtout pour les températures de 480° et 575°C. On peut remarquer que les pentes expérimentales et les potentiels standards sont accompagnés d'une incertitude qui dépend de la régression linéaire. Les données concernant le potentiel standard feront l'objet d'une comparaison par rapport à la thermodynamique dans le paragraphe V.B.1.c.

Tableau V-5: Valeurs de la pente et du potentiel standard en fonction de la température pour un capteur à référence 65%Na₂Ti₃O₇-35%Na₂Ti₆O₁₃

Température (°C)	Pente théorique (mV/dec)	Pente expérimentale (mV/dec)	E° (V)
380	64,8	59,1 ± 1,9	-0,135 ± 0,005
480	74,7	72,1 ± 1,2	-0,219 ± 0,003
575	84,1	83,0 ± 2,1	-0,298 ± 0,009
670	93,5	89,0 ± 1,3	-0,380 ± 0,004

b) Capteur à référence 55% Na₂Ti₃O₇-45% Na₂Ti₆O₁₃

Dans cette nouvelle investigation, les tests en fonction du logarithme de la pression partielle de CO₂ sont illustrés dans la figure V-12.

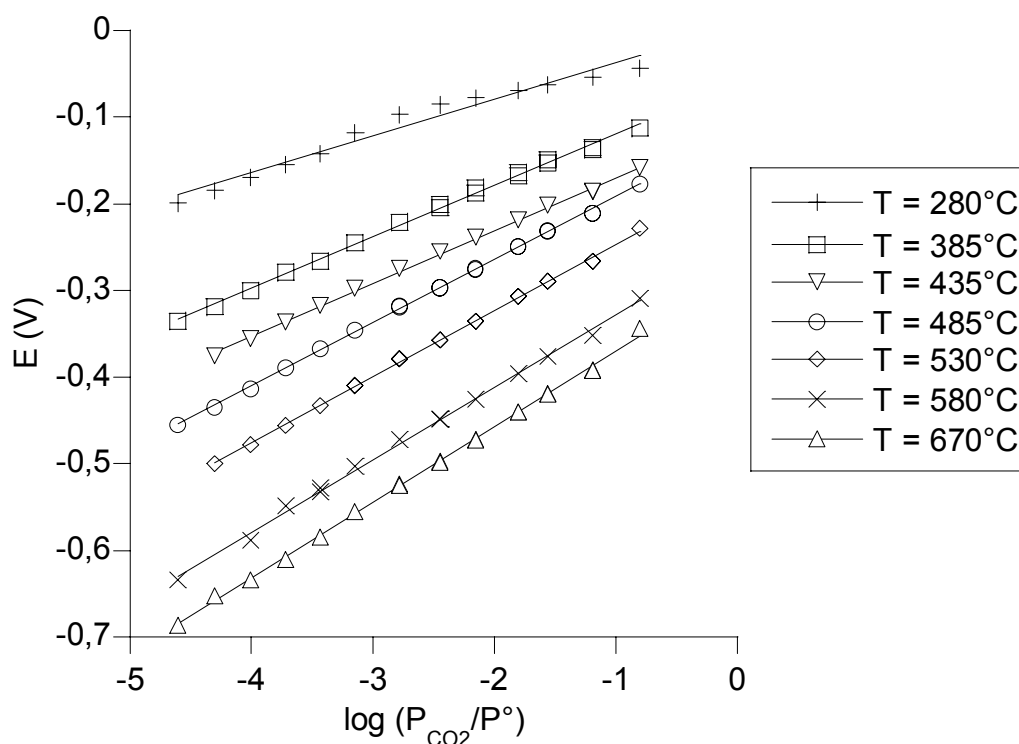


Figure V-12: Résultats avec un capteur de composition 55%Na₂Ti₃O₇-45%Na₂Ti₆O₁₃ à l'électrode de référence et 75%Na₂CO₃-25%BaCO₃ à l'électrode sensible

Les réponses du capteur sont linéaires pour toutes les températures (de 280° à 670°C). Néanmoins, la courbe pour la température de 280°C perd légèrement ce critère. Les pentes expérimentales et les potentiels standards sont déduits de chacune des droites et reportés dans le tableau V-6.

Tableau V-6: Valeurs de la pente et du potentiel standard en fonction de la température pour un capteur à référence 55%Na₂Ti₃O₇-45%Na₂Ti₆O₁₃

Température (°C)	Pente théorique (mV/dec)	Pente expérimentale (mV/dec)	E° (V)
280	54,9	42,3 ± 2,3	-0,005 ± 0,007
385	65,3	58,6 ± 1,0	-0,061 ± 0,003
435	70,3	61,2 ± 0,7	-0,108 ± 0,002
485	75,2	72,7 ± 0,5	-0,119 ± 0,001
530	79,9	76,3 ± 0,6	-0,170 ± 0,002
580	84,5	83,6 ± 1,2	-0,244 ± 0,003
670	93,6	89,7 ± 0,7	-0,273 ± 0,002

Pour des températures supérieures à 435°C, les pentes expérimentales sont proches des valeurs théoriques. En dessous de 435°C, elles deviennent plus faibles avec un comportement sous-nernstien. Si l'on compare ces valeurs de pentes par rapport à celles du capteur précédent (*cf. chapitre V.V.B.1.a*), elles sont similaires quelle que soit la température.

c) Capteur 35%Na₂Ti₃O₇-65%Na₂Ti₆O₁₃

La phase prédominante (Na₂Ti₆O₁₃) de l'électrode de référence de ce capteur présente la conductivité la plus faible. Ceci pourrait être à l'origine d'un comportement différent du capteur. La figure V-13 rend compte de l'évolution de la réponse électrique avec le logarithme de la pression partielle de CO₂ pour cinq températures.

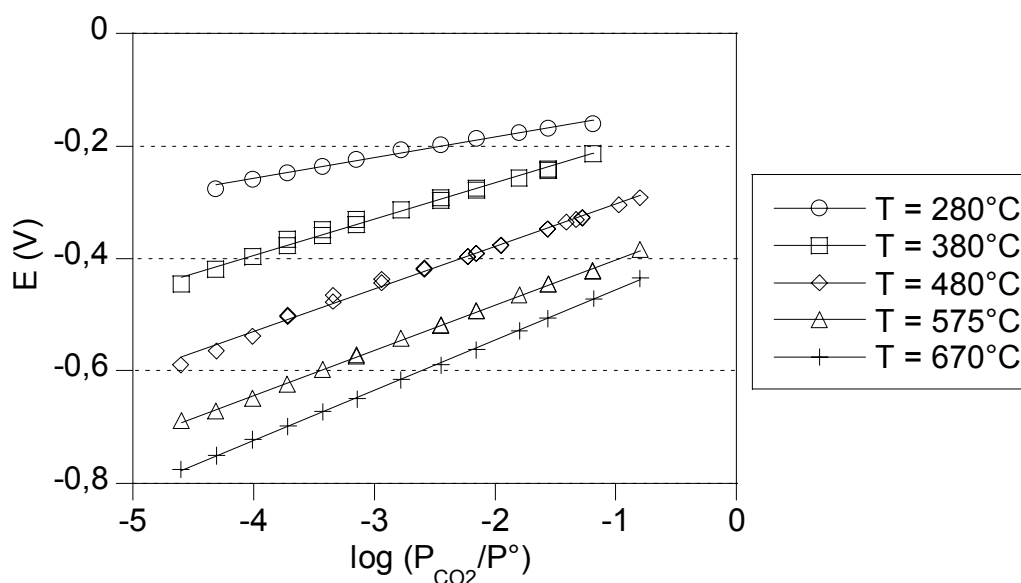


Figure V-13 : Résultats avec un capteur de composition 35%Na₂Ti₃O₇-65%Na₂Ti₆O₁₃ à l'électrode de référence et 75%Na₂CO₃-25%BaCO₃ à l'électrode sensible

Pour chaque température, on observe une variation linéaire de la réponse à CO₂. Le tableau V-7 présente les valeurs des pentes expérimentales ainsi que celles des potentiels standards. Pour cette composition, le capteur traduit un comportement nernstien dans la gamme de température allant de 380° à 670°C. A 280°C, la réponse est toujours linéaire avec le logarithme de la pression partielle de CO₂ mais la pente est alors éloignée de la valeur théorique: le capteur est sous-nernstien à cette température.

Tableau V-7: Valeurs de la pente et du potentiel standard en fonction de la température pour un capteur à référence 35%Na₂Ti₃O₇-65%Na₂Ti₆O₁₃

Température / °C	Pente théorique / mV/dec	Pente expérimentale / mV/dec	E° / V
280	54,9	37,1 ± 1,2	-0,109 ± 0,004
380	64,8	64,4 ± 1,4	-0,136 ± 0,004
480	74,7	75,6 ± 1,2	-0,227 ± 0,003
575	84,1	80,6 ± 0,6	-0,321 ± 0,002
670	93,6	89,0 ± 0,5	-0,367 ± 0,002

d) Comparaison entre les différentes compositions de l'électrode de référence

Par rapport aux différentes compositions, les pentes expérimentales observées restent quasiment identiques mais le potentiel standard pour chaque température est différent.

Dans la partie IV de ce chapitre, nous avons développé le calcul thermodynamique des chaînes électrochimiques des capteurs avec une référence soit de Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃ soit de Na₂Ti₆O₁₃/TiO₂. Nous pouvons alors comparer les valeurs des potentiels standards expérimentaux aux valeurs théoriques pour chaque température et chaque composition retenue. Les résultats obtenus avec les différents capteurs sont reportés sur la figure V-14, ainsi que les valeurs thermodynamiques calculées pour les deux chaînes. Seule la composition 55%Na₂Ti₃O₇-45%Na₂Ti₆O₁₃ fait apparaître une évolution du potentiel standard proche de la valeur théorique. Comme par ailleurs, ce capteur présente des pentes nernstiennes, nous pouvons conclure que nous avons réalisé un capteur « thermodynamique ». Pour les deux autres compositions, les potentiels standards expérimentaux sont éloignés des valeurs théoriques du comportement Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃.

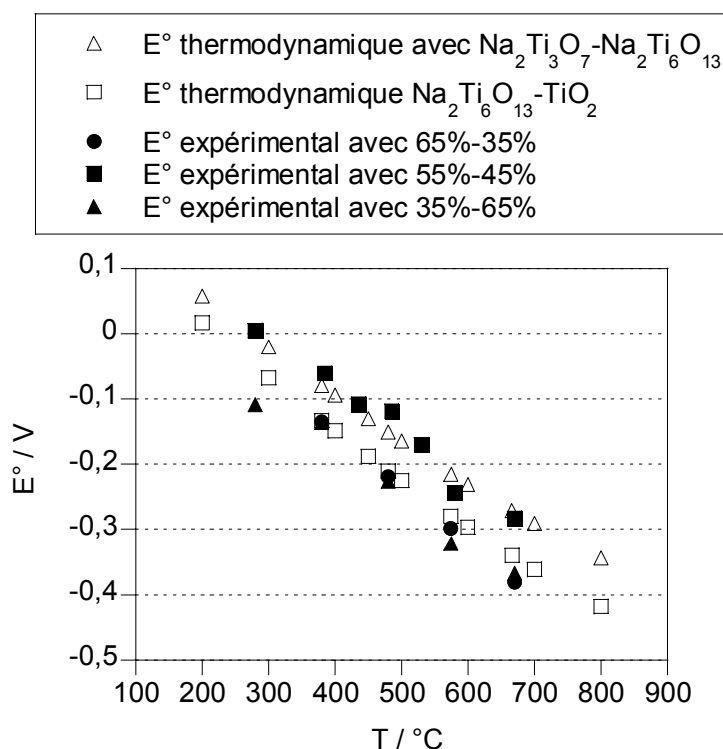
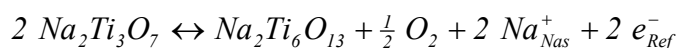


Figure V-14: Comparaison du potentiel standard expérimental pour différentes compositions Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃ (●) 65%-35%, (■) 55%-45% et (▲) 35%-65% avec les valeurs thermodynamiques (Δ, □)

L'influence de la composition de l'électrode de référence sur le potentiel standard a été aussi observée par Pasierb *et al.* [3, 4]. Les valeurs des potentiels standards pour les compositions 65%-35% et 35%-65% s'écartent des valeurs thermodynamiques (environ 0,1 V). Le résultat acquis avec la composition 55%-45% en masse ne peut être une coïncidence. Si l'on reprend l'équilibre de l'électrode de référence, les coefficients stoechiométriques sont égaux à 2 pour Na₂Ti₃O₇ et à 1 pour Na₂Ti₆O₁₃.



En exprimant les proportions en mole pour toutes les compositions de l'électrode de référence, nous obtenons alors des coefficients d'environ 3:1 pour 65%-35%, 2:1 pour 55%-45% et 1:1 pour 35%-65%. On s'aperçoit que la composition 55%-45% est la plus proche des coefficients stoechiométriques de la réaction d'équilibre de l'électrode.

2. Résultats pour un capteur ayant une référence Na₂Ti₆O₁₃/TiO₂

Les travaux développés par Holzinger *et al.* [8, 9] ont souligné la possibilité de préparer une électrode de référence sensible à l'oxygène à partir d'un mélange Na₂Ti₆O₁₃/TiO₂ (21% en volume de TiO₂). Dans nos travaux, l'électrode de travail est toujours composée d'un mélange binaire à 75% de Na₂CO₃ et de 25% de BaCO₃. Après plusieurs essais infructueux sur le dépôt de cette électrode de référence, nous sommes parvenus à obtenir une adhérence suffisante pour réaliser la caractérisation de capteurs à base de ces matériaux (figure V-15).

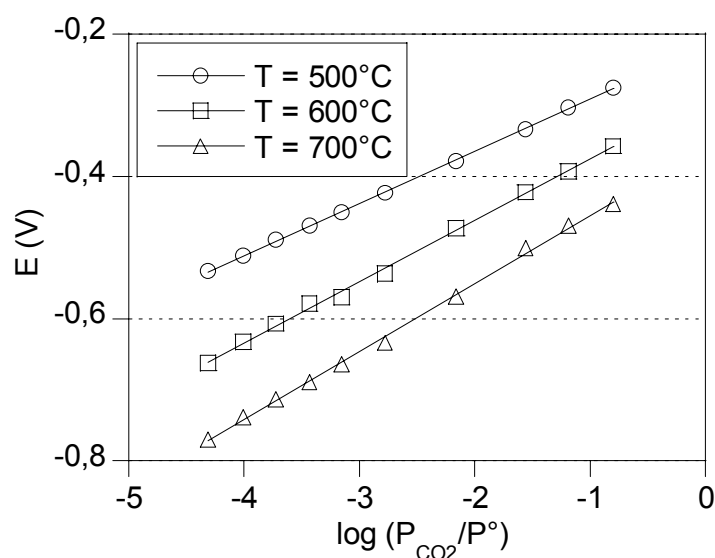


Figure V-15: Résultats obtenus avec un capteur dont la référence a pour composition Na₂Ti₆O₁₃/TiO₂ (21% en volume de TiO₂)

Comme on pouvait s'y attendre le capteur dépend linéairement du logarithme de la pression partielle de CO₂ pour des températures comprises entre 500 et 700°C. Les valeurs extraites de ces droites sont reportées dans le tableau V-8. On voit que les pentes expérimentales sont très proches des valeurs théoriques, ce qui traduit le comportement nernstien du capteur. Tout comme dans le cas des capteurs à base des matériaux Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃, nous avons comparé les potentiels standards expérimentaux aux valeurs thermodynamiques (figure V-16).

Tableau V-8 : Valeurs de la pente et du potentiel standard en fonction de la température pour un capteur à référence Na₂Ti₆O₁₃/TiO₂

Température / °C	Pente théorique / mV/dec	Pente expérimentale / mV/dec	E° / V
500	76,7	73,4 ± 0,4	-0,218 ± 0,001
600	86,6	86,1 ± 1,4	-0,290 ± 0,004
700	96,5	95,8 ± 1,4	-0,360 ± 0,004

Sur la figure V-16, les deux courbes théoriques correspondant aux matériaux d'électrodes de référence Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃ et Na₂Ti₆O₁₃/TiO₂ sont reportés ainsi que les potentiels standards expérimentaux obtenus avec notre capteur. Les points expérimentaux sont proches des valeurs attendues pour l'équilibre Na₂Ti₆O₁₃/TiO₂.

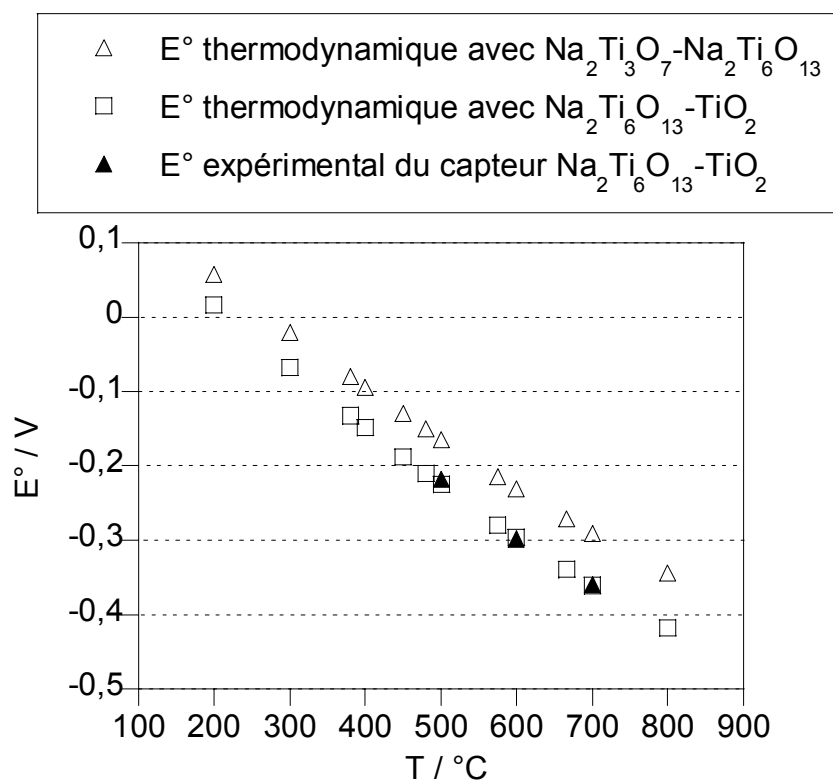


Figure V-16: Comparaison du potentiel standard d'un capteur à base de Na₂Ti₆O₁₃/TiO₂ avec les valeurs thermodynamiques

Le capteur composé d'une électrode de référence à base des matériaux Na₂Ti₆O₁₃ et TiO₂ donne des pentes nernstiennes mais aussi des valeurs de potentiel standard en accord avec la thermodynamique. On peut conclure que ce type de capteur est alors totalement « thermodynamique ».

3. Détermination du taux de baryum dans l'électrode de travail

Comme décrit précédemment, l'électrode de travail peut comporter du carbonate de baryum avec un taux variant de 0 à 75% de la masse totale complétée par du carbonate de sodium. On peut se demander si le comportement du capteur est modifié par ce paramètre.

L'étude en fonction de la pression partielle de CO₂ pour tous les capteurs dont l'électrode de travail est composée de 75% et 50% en masse de carbonate de baryum conduit à une absence totale de sensibilité au CO₂. La différence de potentiel ne présente alors aucune variation lorsque la pression partielle de CO₂ augmente ou diminue. Ces résultats s'opposent à ceux publiés par plusieurs auteurs [1, 6, 13-15] pour lesquels le taux de baryum, même supérieur à 50% en masse, n'influence pas la réponse. En revanche, Alonso-Porta *et al.* [16] ont observé une influence du taux de baryum lorsque les capteurs sont testés dans les faibles

pressions partielles d'oxygène. Selon ces auteurs, plus la proportion de carbonate de baryum est élevée dans l'électrode de travail, plus la sensibilité diminue, ce qui milite dans le sens de nos observations.

Nous avons par exemple entrepris la réalisation de capteurs sans présence de carbonate de baryum à l'électrode de travail. L'étude de la réponse en fonction du logarithme de la pression partielle de CO₂ est représentée par la figure V-17 pour un capteur à référence 55%Na₂Ti₃O₇-45%Na₂Ti₆O₁₃.

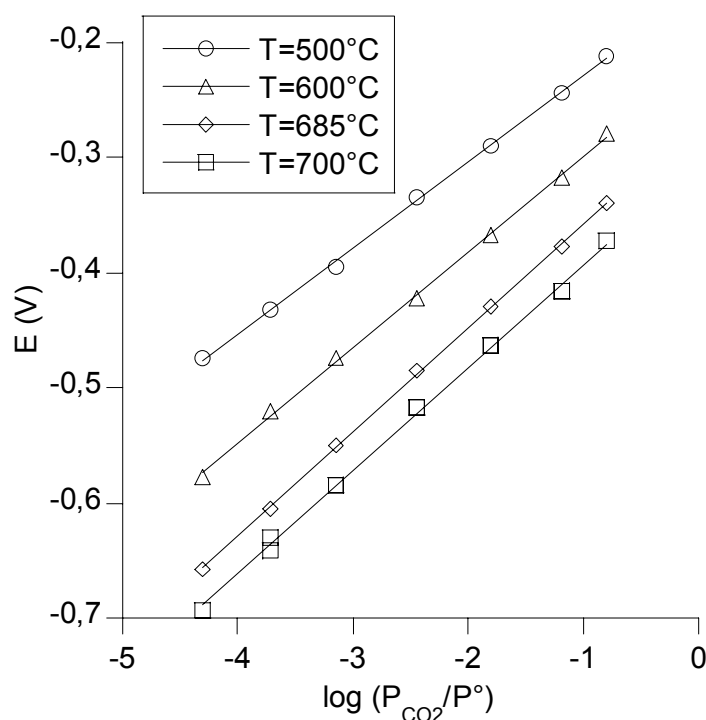


Figure V-17: Réponse d'un capteur de composition 55%Na₂Ti₃O₇-45%Na₂Ti₆O₁₃ à la référence et 100% Na₂CO₃ à l'électrode sensible

Les pentes expérimentales ainsi que les potentiels standards extraits des droites précédentes sont répertoriés dans le tableau V-9. Entre 500° et 700°C, le capteur adopte un comportement de type nernstien ce qui se traduit par des pentes expérimentales semblables aux valeurs théoriques.

Tableau V-9: Valeurs des pentes et des potentiels standards d'un capteur avec la composition 55%Na₂Ti₃O₇-45%Na₂Ti₆O₁₃ à la référence et 100% de Na₂CO₃ à l'électrode sensible

Température / °C	Pente théorique / mV/dec	Pente expérimentale / mV/dec	E° / V
500	76,7	74,8 ± 1,0	-0,154 ± 0,003
600	86,6	83,0 ± 1,1	-0,216 ± 0,003
685	95,0	90,3 ± 0,7	-0,267 ± 0,002
700	96,5	89,8 ± 1,3	-0,303 ± 0,003

La comparaison des valeurs des potentiels standards entre un capteur comportant du carbonate de baryum et un capteur sans carbonate de baryum est montré dans la figure V-18. Le calcul thermodynamique du potentiel standard est lui aussi reporté. Les valeurs sont proches entre elles et proches de celles de la thermodynamique. On a donc dans chaque cas des capteurs présentant un comportement « thermodynamique » (pentes et E°). Le carbonate de baryum joue effectivement le rôle d'un simple « spectateur » dans l'équilibre à l'électrode de travail. Il n'entre aucunement en jeu dans le mécanisme de la réponse du capteur. Il est uniquement utilisé pour préserver l'électrode de travail d'une interférence avec l'eau. Nous pouvons constater que Na₂CO₃ forme bien une phase pure (activité = 1).

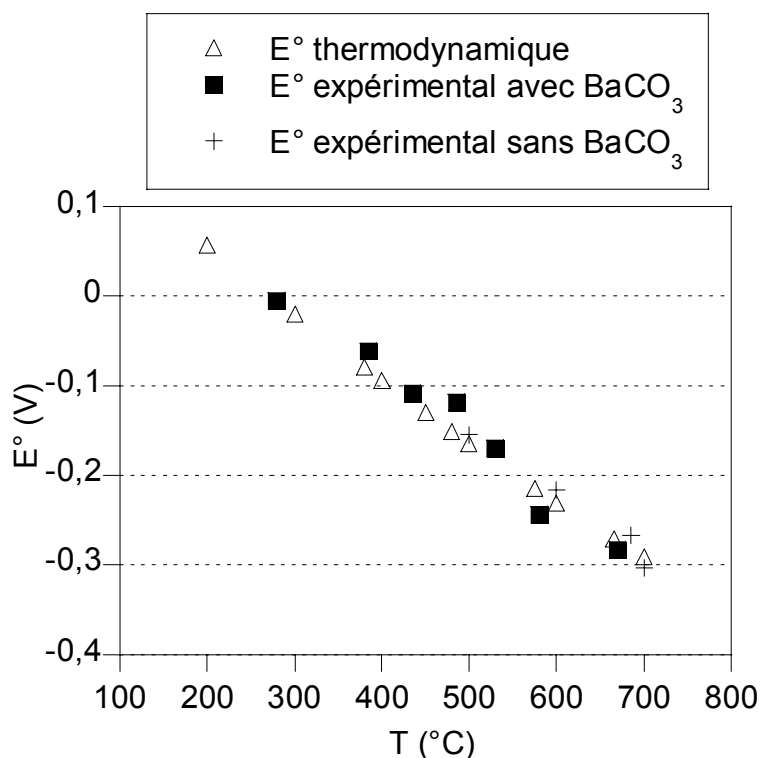


Figure V-18: Comparaison du potentiel standard expérimental avec (■) ou sans (+) carbonate de baryum à l'électrode sensible avec la thermodynamique (Δ) (référence 55%Na₂Ti₃O₇/45%Na₂Ti₆O₁₃)

C. Temps de réponse

Le temps de réponse d'un capteur peut devenir le critère déterminant pour son utilisation. Il est défini à partir de la courbe de mesure du potentiel en fonction du temps lors d'un changement de pression partielle, par exemple de p_1 à p_2 . Bien souvent dans la littérature, les temps de réponse annoncés représentent 90% de la différence de potentiel théorique obtenue à l'équilibre (notés $t_{0,9}$).

1. Simulation/modélisation

Le temps de réponse ne fait pas souvent l'objet de modélisation. Peu d'auteurs ont proposé d'évaluer ce paramètre. Ménil *et al.* [17, 18] ont développé un modèle où le temps de réponse correspond à la somme d'un temps de réponse « intrinsèque » au capteur qui serait indépendant des conditions expérimentales, et d'un temps de réponse « extrinsèque » qui serait apparenté au volume du dispositif expérimental et au débit des gaz (purge de l'enceinte expérimentale).

Ménil [17] a proposé que dans la plupart des expériences, le temps de réponse « intrinsèque » était difficile à obtenir. Il peut être mesuré seulement si l'atmosphère gazeuse

est changée instantanément. Pour cela, il faut travailler dans des enceintes de faible volume ($< 10 \text{ cm}^3$) et avec des débits de plusieurs litres par seconde délivrés par des injecteurs. Un refroidissement du capteur par le gaz est donc à craindre. Une autre solution consiste à utiliser des volumes encore plus petits ($< 1 \text{ cm}^3$) et à envoyer en permanence les gaz via deux injecteurs (un pour chaque pression partielle p_1 et p_2). Par ces méthodes, les temps de réponse sont approximativement de quelques millisecondes notamment pour des capteurs à oxyde semi-conducteur [19]. Dans le cas des capteurs potentiométriques, on observe généralement des temps expérimentaux qui varient de quelques millisecondes à quelques minutes.

Ménil [17] a défini le temps « extrinsèque » comme caractéristique de manipulations où les changements de pression partielle ne sont pas instantanés comme dans notre dispositif expérimental. La variation de pression partielle se fait alors progressivement dans l'enceinte et le capteur renvoie une réponse proportionnelle à l'évolution de la pression.

Le modèle que nous proposons pour l'aspect intrinsèque de la réponse repose essentiellement sur la diffusion du gaz (CO₂) à travers la couche de l'électrode de mesure. On suppose que l'atmosphère est homogène. A chaque changement de pression partielle, on admettra que le processus de diffusion se met en place à l'interface électrode sensible/gaz selon un mécanisme similaire à celui des électrodes à ions (ISE) [20]. Celui-ci repose sur un gradient d'activité sur l'épaisseur de la couche.

La première étude de diffusion à travers une couche stagnante de solution a été réalisée par Nernst [21] en électrochimie aqueuse et employée plus tard par Jaenicke [22, 23] pour décrire l'évolution du potentiel en fonction du temps pour une électrode de deuxième espèce. Un traitement théorique des caractéristiques dynamiques des ISE à base de membrane solide a été présenté par Markovic *et al.* [24] en considérant la diffusion à travers une couche stagnante de solution. Ce modèle a été utilisé par Morf *et al.* [25] et par Shatkay [26] pour résoudre la dépendance de l'activité de surface mesurée en fonction du temps.

Dans notre modèle, a'_i et $a_{i,1}$ sont respectivement l'activité du CO₂ dans le volume et à la surface de l'électrode sensible poreuse. La valeur $a_{i,2}$ correspond à l'activité du CO₂ dans le milieu gazeux (figure V-19).

Au temps initial ($t \leq 0$), toutes les activités ont la même valeur puisque le système est à l'équilibre.

Au temps $t = 0$, l'activité du milieu gazeux change et prend la valeur $a_{i,2}$. Dans l'hypothèse où notre milieu gazeux atteint rapidement cette valeur, l'activité à la surface $a_{i,1}$ est alors égale à celle du milieu gazeux $a_{i,2}$. L'activité a'_i du CO₂ dans le volume de

l'électrode sensible évolue avec le temps (*cf. équation 10*) et sa valeur est comprise entre $a_{i,1}$ et $a_{i,2}$.

A $t = \infty$, on retrouve un nouvel état d'équilibre dans lequel l'activité a_i' du volume est égale à la valeur de l'activité du milieu gazeux $a_{i,2}$ et bien sûr à celle de la surface $a_{i,1}$.

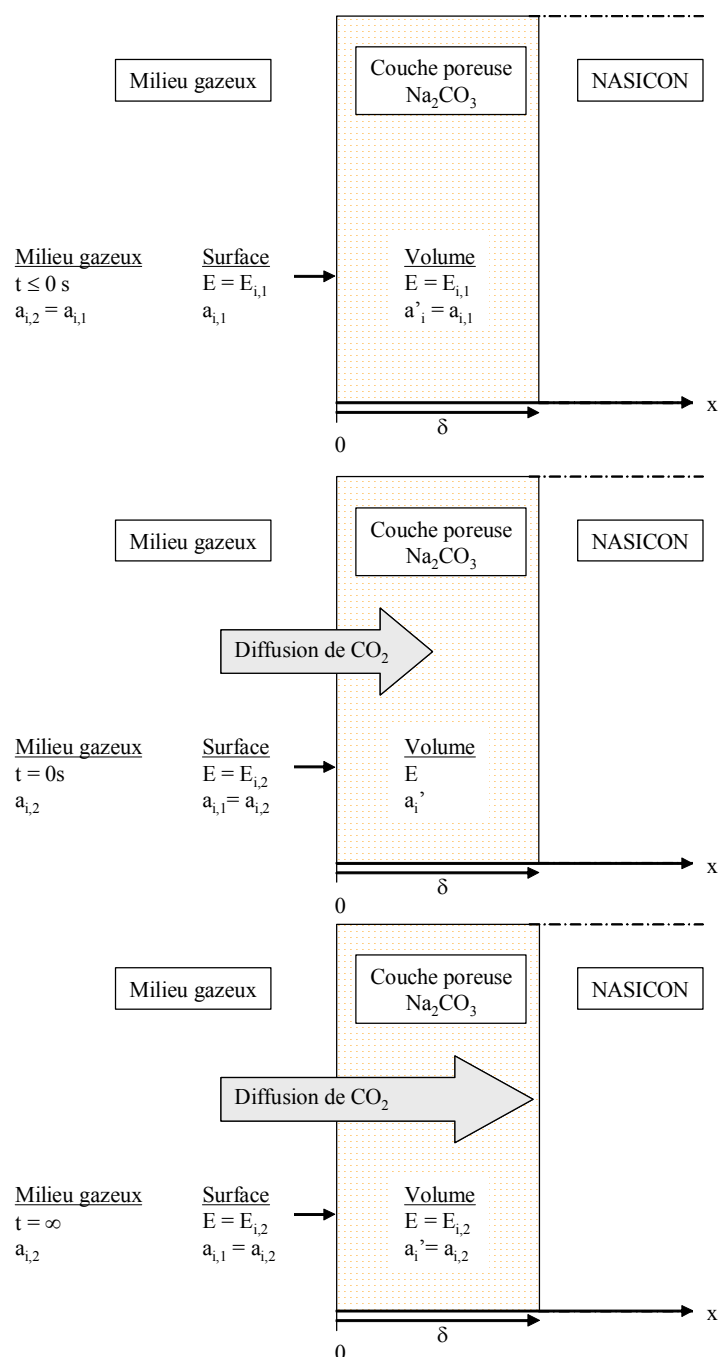


Figure V-19 : Schéma du modèle de diffusion du CO₂ dans l'électrode sensible

Une solution basée sur la loi de Fick est trouvée dans la littérature et conduit à l'expression [27,28] :

$$a'_i = a_{i,1} + (a_{i,2} - a_{i,1}) \times f(t) \quad (10)$$

La fonction $f(t)$ devient:

$$f(t) = 1 - \frac{4}{\pi} \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp\left(-\frac{D' \pi^2}{4\delta^2} (2n+1)^2 t\right) \right] \quad (11)$$

D' représente le coefficient de diffusion de l'espèce et δ l'épaisseur de la couche de l'électrode [27, 28].

Dans notre cas, nous calculons au premier rang le terme de sommation ($n = 0$) dans l'équation (11). La solution basée sur la loi de Fick (équation 10) devient :

$$a'_i = a_{i,1} + (a_{i,2} - a_{i,1}) \left[1 - \frac{4}{\pi} \exp\left(-\frac{D' \pi^2}{4\delta^2} t\right) \right] \quad (12)$$

Lindner *et al.* [20] ont obtenu une expression simplifiée de la forme :

$$a'_i = a_{i,1} + (a_{i,2} - a_{i,1}) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (13)$$

avec la constante de temps $\tau = \frac{\delta^2}{2D'}$

Cette nouvelle expression est injectée dans l'équation de Nernst et l'on obtient :

$$E(t) = E_i^\circ + \frac{RT}{n'F} \ln \left(a_{i,1} + (a_{i,2} - a_{i,1}) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \right) \quad (14)$$

$$E(t) = E_1 + \frac{RT}{n'F} \ln \left(1 + \frac{(a_{i,2} - a_{i,1})}{a_{i,1}} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \right)$$

où n' est le nombre d'électrons échangés dans la réaction, E_i° le potentiel standard thermodynamique et E_1 le potentiel mesurée pour l'activité a_1 .

Dans notre cas, il suffit de remplacer les activités $a_{i,1}$ et $a_{i,2}$ par les pressions p_1 et p_2 et n' par 2, l'équation devient:

$$E(t) = E_1^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(1 + \frac{(p_2 - p_1)}{p_1} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \right) \quad (15)$$

Par ailleurs dans nos capteurs à gaz, l'épaisseur de la couche δ correspond alors à l'épaisseur du matériau d'électrode.

La variation du potentiel en fonction du temps peut être calculée à l'aide de l'équation (15) pour trois rapports de p_2/p_1 (10^1 , 10^2 et 10^4). Les courbes correspondantes sont représentées dans la figure V-20 et montrent les réponses de type « intrinsèque » en fonction

du temps sur une période τ . Nous constatons que le temps de réponse est plus court pour une augmentation que pour une diminution du rapport de pressions partielles. Par ailleurs, lors d'une augmentation de pression partielle, le temps de réponse est d'autant plus court que le rapport p_2/p_1 est élevé. A l'inverse, le retour à une pression plus faible est d'autant plus rapide que le rapport p_2/p_1 est faible. Ces observations sont similaires aux résultats obtenus pour des capteurs à ions dans les milieux aqueux et pour des capteurs potentiométriques à CO₂ sur la base d'un modèle différent [17, 18, 29].

Ménil [17] et Ould Daddah [29] ont suggéré que le temps de réponse était à relier aux conditions expérimentales et que le débit et le volume du four étaient deux facteurs déterminants sur la valeur de la période τ . Ainsi, le temps de réponse n'a de réelle signification que si les capteurs sont toujours testés avec le même dispositif expérimental et que leur fonctionnement est similaire.

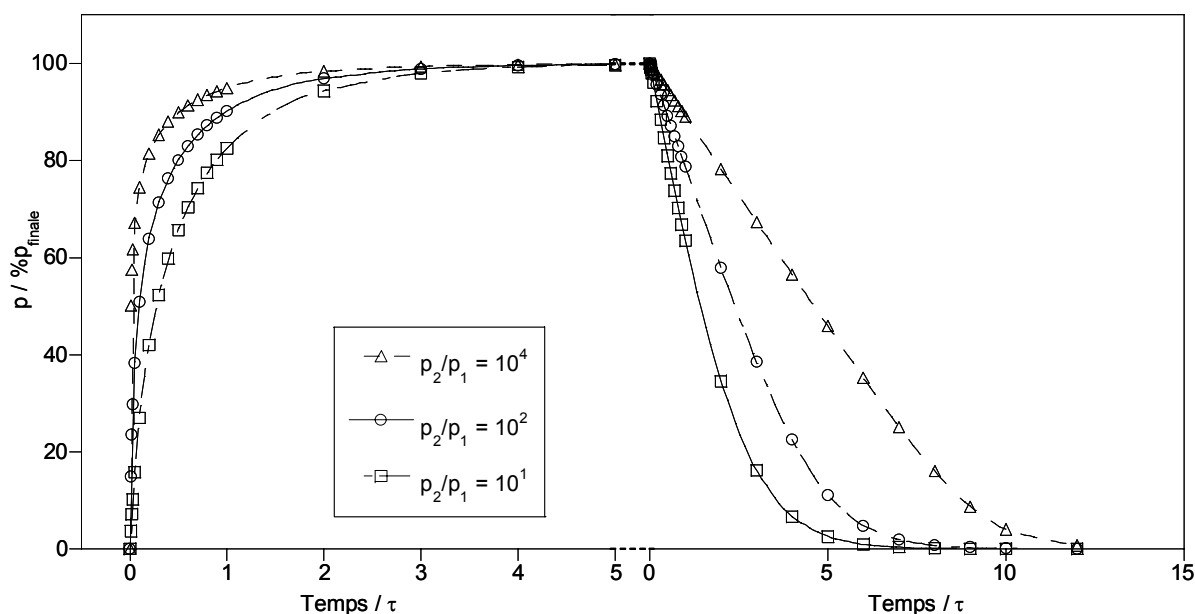


Figure V-20 : Simulation du temps de réponse d'un capteur pour un rapport de pression de (\square) 10^1 , (\circ) 10^2 et (Δ) 10^4

2. Validation du modèle

La figure V-21 est un exemple de temps de réponse d'un capteur testé à 670°C dont l'électrode de référence est composée de 55%Na₂Ti₃O₇-45%Na₂Ti₆O₁₃ et l'électrode de travail de 75%Na₂CO₃-25%BaCO₃. La réponse du capteur a été enregistrée pour une gamme de pressions partielles allant de 10^{-5} à 10^{-1} bar. Le temps de réponse à 90% est d'environ 1 à 2 min pour les fortes pressions partielles alors qu'il est d'environ 5 min voire 10 min pour les

très faibles pressions partielles. Ces valeurs sont équivalentes pour des capteurs préparés avec d'autres compositions et par d'autres techniques de dépôt.

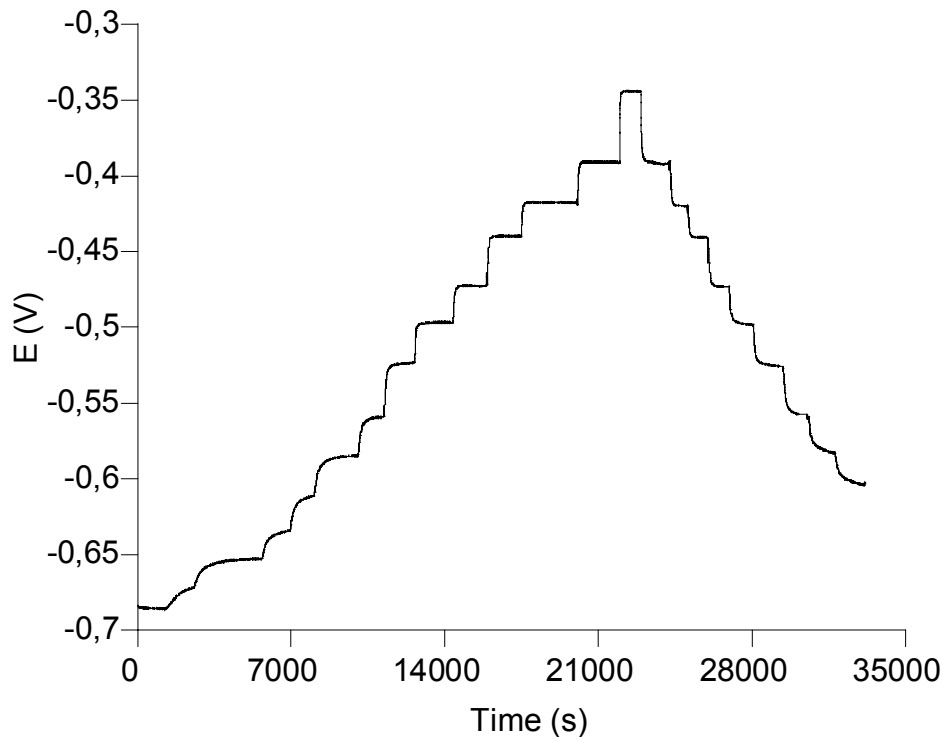


Figure V-21 : Réponses à 670°C d'un capteur de composition 55%Na₂Ti₃O₇-45%Na₂Ti₆O₁₃ à électrode de référence et 75%Na₂CO₃-25%BaCO₃ à électrode de travail

Notre modèle nécessite la connaissance des valeurs des potentiels de départ E_1 et de fin E_2 et les pressions partielles p_1 et p_2 comme le montre l'expression :

$$E(t) = E_1^\circ + S \log \left(1 + \frac{(p_2 - p_1)}{p_1} \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \right] \right) \quad (16)$$

Dans ce cas, deux inconnues du modèle de la réponse sont la valeur de la pente S et la constante de temps τ . Tout en sachant que la pente S n'est pas une vraie variable. Elle est égale à la valeur calculée entre les deux pressions partielles de CO₂ et peut s'écarter de la valeur théorique.

Trois exemples de modélisation numérique du temps de réponse à 670°C pour des changements de pression partielle de p_1 vers p_2 sont présentés dans la figure V-22. Deux d'entre eux correspondent à des augmentations de la pression partielle et le dernier à une diminution. Dans ces trois cas, la simulation du temps de réponse est en adéquation avec l'évolution du signal électrique. On remarquera que les courbes simulées s'ajustent très bien sur les données expérimentales. La modélisation a été effectuée sur un plus grand nombre de

changements de pression partielle à 670°C et les résultats concernant les deux paramètres (la pente et la constante de temps τ) sont portés dans le tableau V-10.

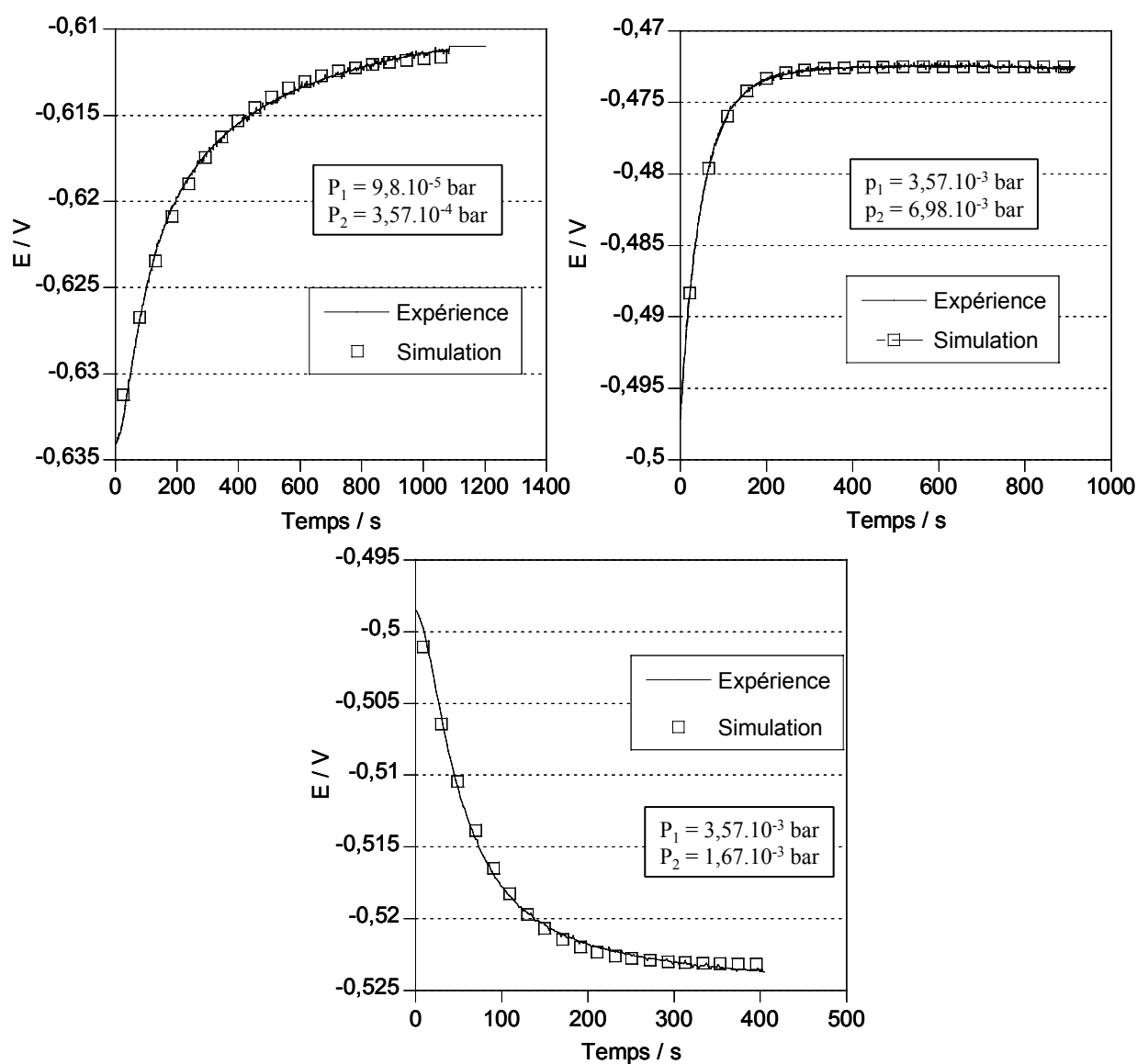


Figure V-22 : Comparaison du temps de réponse à 670°C d'un capteur de composition 55%Na₂Ti₃O₇-45%Na₂Ti₆O₁₃ obtenu (traits continus) expérimentalement et (□) par simulation

Tableau V-10 : Résultats de simulation des paramètres de la réponse pour différents changements de pressions partielles p₁ et p₂ (p_{th} = 93,6mV/dec)

P ₁ (bar)	P ₂ (bar)	E ₁ (V)	E ₂ (bar)	Pente expérimentale (mV/dec)	Pente modélisée S (mV/dec)	τ (s)
9,8.10 ⁻⁵	1,92.10 ⁻⁴	-0,634	-0,611	78,75	77,96	269
1,92.10 ⁻⁴	3,70.10 ⁻⁴	-0,611	-0,584	94,77	91,78	276
7,14.10 ⁻⁴	1,67.10 ⁻³	-0,555	-0,524	84,01	82,37	84
3,57.10 ⁻³	6,98.10 ⁻³	-0,497	-0,472	85,86	84,57	65
6,98.10 ⁻³	1,58.10 ⁻²	-0,472	-0,440	90,19	89,15	55
1,58.10 ⁻²	2,73.10 ⁻²	-0,440	-0,418	92,80	95,07	53
2,73.10 ⁻²	6,52.10 ⁻²	-0,418	-0,382	95,22	95,65	51
3,57.10 ⁻³	1,67.10 ⁻³	-0,498	-0,523	75,77	74,87	56
6,98.10 ⁻³	3,57.10 ⁻³	-0,473	-0,498	85,85	84,78	69
1,67.10 ⁻³	7,14.10 ⁻⁴	-0,527	-0,556	78,59	78,36	76
7,14.10 ⁻⁴	3,70.10 ⁻⁴	-0,556	-0,581	87,57	82,28	92

Dans le tableau V-10, nous avons rappelé les valeurs des pressions partielles p₁ et p₂ ainsi que les valeurs de potentiel à l'équilibre E₁ et E₂. Ces données permettent de calculer une pente expérimentale valable uniquement entre les deux pressions partielles de CO₂. La valeur théorique de Nernst attendue pour cette température est de 93,6 mV/dec. On peut noter que les pentes expérimentales sont souvent éloignées de la théorie mais qu'elles sont proches de la pente modélisée. Ceci souligne que notre capteur est sous-nernstien pour deux mesures consécutives mais qu'en moyenne, il est proche de la valeur théorique. En effet dans la partie V.B.1.b de ce chapitre, nous avons trouvé une pente de 89,7mV/dec pour ce capteur à 670°C. Le modèle donne une valeur de la pente égale à :

$$\text{pente optimisée par modélisation } S \approx \frac{(E_2 - E_1)}{\log\left(\frac{p_2}{p_1}\right)} \approx \frac{RT}{2F} \times \ln 10 \quad (17)$$

Plus la valeur de la pente modélisée est proche de la valeur expérimentale plus l'estimation de la constante de temps τ est correcte.

Le temps de réponse du capteur étant plus long pour les très faibles pressions partielles, l'erreur risque d'être plus grande et il vaut mieux écarter les deux premières valeurs de τ pour déduire la valeur de la constante de temps. La moyenne des valeurs simulées de τ

est égale à 62 s lorsque $p_1 < p_2$ et à 73 s lorsque $p_1 > p_2$. La constante de temps τ est définie dans le modèle par :

$$\tau = \frac{\delta^2}{2D'}$$

Le coefficient de diffusion du CO₂ peut alors être déduit de l'estimation de τ et il est égal à :

$$D' = \frac{\delta^2}{2\tau}$$

Si l'on considère que le dioxyde de carbone ne peut que diffuser dans la couche de carbonates, la valeur de δ est au minimum égale à l'épaisseur de l'électrode de travail. Dans notre cas, la couche de carbonates ayant une épaisseur de l'ordre de 50 μm alors le coefficient de diffusion dans un mélange biphasé de carbonates de sodium et de baryum serait de l'ordre de $2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Il ne nous est cependant pas possible aujourd'hui de préciser si ce phénomène de diffusion se produit à travers le carbonate lui-même ou à travers sa porosité (la valeur de δ serait alors plus élevée, et celle de D' encore davantage).

Ce modèle donne des résultats équivalents à celui proposé par Ménil [17] et Ould Daddah [29] pour la simulation des temps de réponse « extrinsèque » de leurs capteurs. On peut penser que le temps de réponse soit une combinaison de plusieurs modèles dans lesquels les cinétiques des réactions d'électrodes pourraient être intégrées.

D. Etude des interférents

Le but premier des capteurs est de répondre correctement à un polluant donné dans un milieu gazeux simple (argon, azote, oxygène et par exemple CO₂) c'est la sensibilité. Les capteurs peuvent être employés dans le contrôle de la qualité de l'air et ils doivent présenter aussi un critère de sélectivité. Nous avons donc étudié l'influence de l'oxygène, de l'eau et du monoxyde d'azote sur la réponse électrique de nos capteurs par rapport à CO₂. Si l'on se reporte à l'équation de type Nickolskii appliquée au gaz, la réponse en présence d'interférents serait :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln(a_{\text{CO}_2} + K a_i^\alpha)$$

où a_i est l'activité de l'ion interférent de charge α et K le coefficient potentiométrique d'interférence de l'ion interférent. L'interférence aura donc pour conséquence de modifier l'allure de la réponse du capteur dont la pente moyenne [30].

1. Influence de l'oxygène

Les deux électrodes (référence et sensible) d'un capteur potentiométrique « ouvert » à CO₂ font intervenir l'oxygène dans leur équilibre. Les tests précédents sous pression partielle de CO₂ ont été réalisés avec une pression partielle d'oxygène fixée à 0,2 bar (*cf. chapitre V.V.B*). Pour observer l'influence de l'oxygène, nous avons donc entrepris des expériences dans lesquelles la pression partielle de CO₂ est fixée alors que celle d'oxygène varie. Pour cela, nous avons modifié le montage expérimental de base (figure V-3) en supprimant le débitmètre n° 2 qui délivrait l'oxygène et en installant une pompe électrochimique après le débitmètre n° 5 dans lequel ne circule que l'argon. L'amélioration du dispositif expérimental (figure V-23) permet de tester les capteurs pour une pression partielle d'oxygène comprise entre 10⁻⁵ et 10⁻¹ bar. Nous avons choisi de ne présenter que les résultats concernant un capteur de composition Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃ (55%Na₂Ti₃O₇/45%Na₂Ti₆O₁₃) et un autre de composition Na₂Ti₆O₁₃/TiO₂ (0,21% en volume de TiO₂).

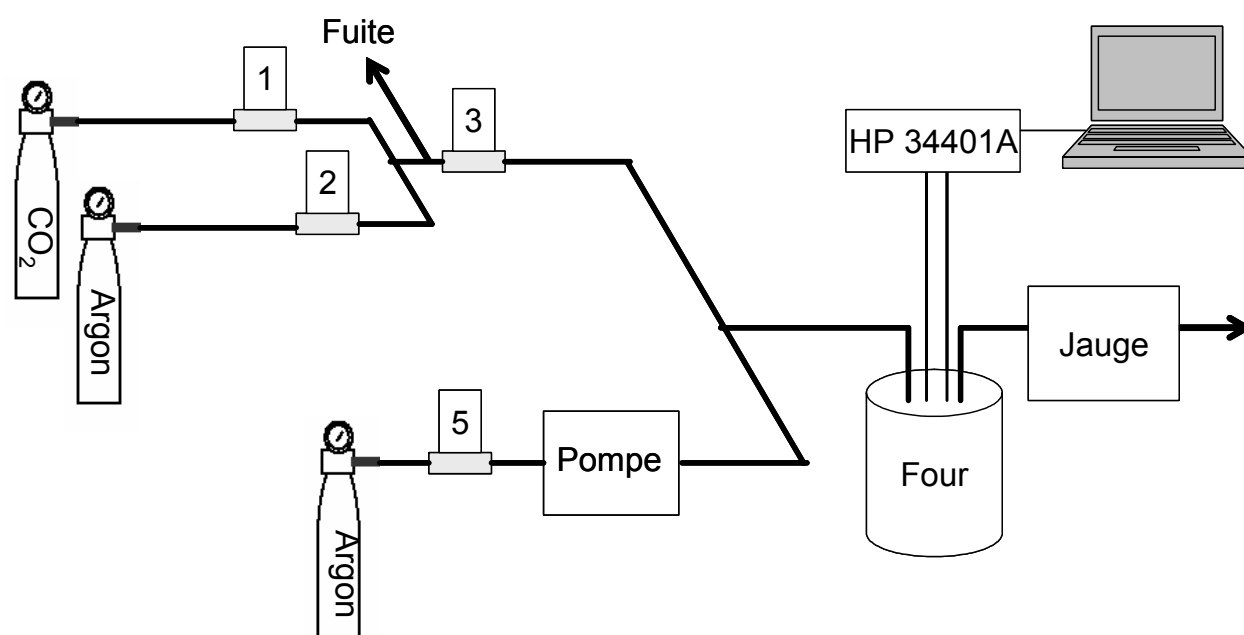


Figure V-23: Schéma du dispositif utilisé pour tester l'influence de l'oxygène

a) Influence de l'oxygène sur un capteur ayant pour référence
Na₂Ti₃O₇/ Na₂Ti₆O₁₃

Pour cette étude, nous avons retenu un capteur présentant le taux optimal de 55% en Na₂Ti₃O₇. L'influence de la pression partielle d'oxygène a été menée pour deux pressions partielles fixes de CO₂ extrêmes : 10⁻² bar (figure V-24) et 7,14.10⁻⁴ bar (figure V-25). Dans la figure V-24, les deux courbes représentent les réponses électriques des capteurs pour des

températures de 385° et de 670°C. A 670°C, on ne remarque aucune variation du signal en fonction de la pression partielle d'oxygène. Ceci signifie que la pression partielle d'oxygène n'interfère pas sur les équilibres de chaque électrode. Pour 385°C, le résultat est différent et l'on note un saut de potentiel pour une pression partielle d'oxygène comprise entre 10^{-2,5} et 10^{-1,5} bar. En dehors de cette gamme, les différences de potentiel sont stables avec un écart entre ces deux paliers d'environ 30 mV.

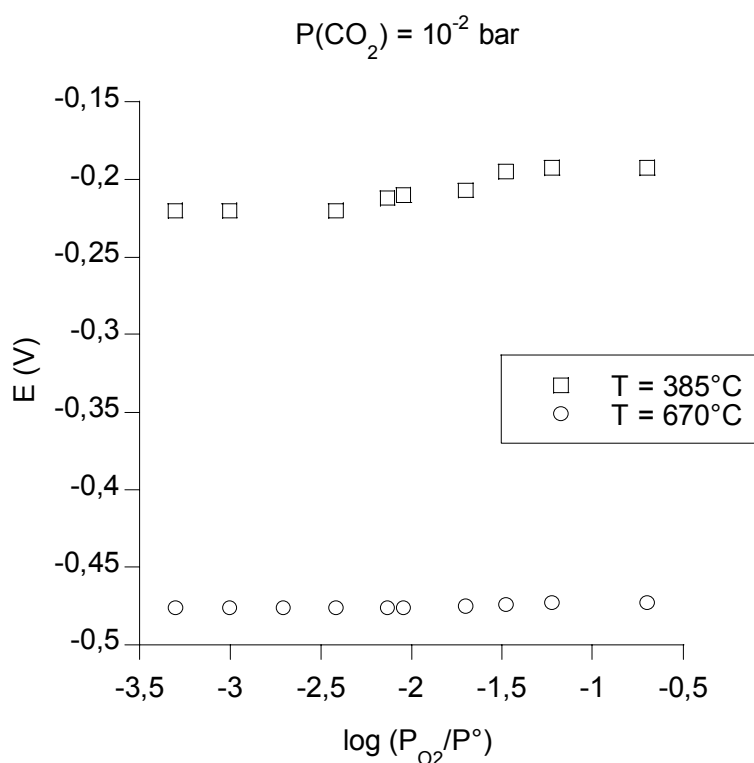


Figure V-24 : Influence de l'oxygène sur le potentiel mesuré pour une pression partielle de CO₂ de 10⁻² bar à (□) 385°C et (○) 670°C

Pour une pression partielle plus faible, on remarque les mêmes phénomènes que précédemment. Pour les hautes températures de fonctionnement (à partir de 480°C), la pression partielle d'oxygène ne modifie toujours pas le signal électrique du capteur dans toute la gamme de pressions partielles. Pour 385°C, on retrouve un saut de potentiel de l'ordre de 30 mV pour une pression partielle d'oxygène comprise entre 10⁻³ et 10⁻² bar.

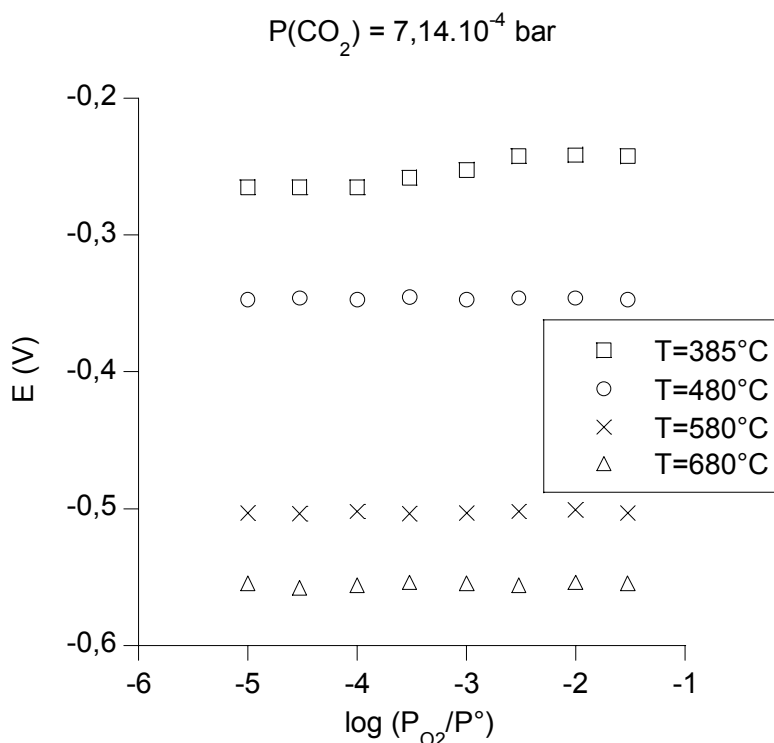


Figure V-25 : Influence de l'oxygène sur le potentiel mesuré pour une pression partielle de CO₂ de $7,14 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$ à (□) 385°C, (○) 480°C, (×) 580°C et (Δ) 680°C

Pour conclure, les capteurs à base de Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃ ne présentent aucune interférence avec l'oxygène pour une pression comprise entre 10⁻⁵ et 10⁻¹ bar à hautes températures. Cependant, pour des températures inférieures à 480°C, la réponse des capteurs semble perturbée ce qui est illustré par un saut de potentiel de 30 mV vers 10⁻³ et 10⁻² bar. Cet effet a été interprété par une différence des cinétiques des réactions d'électrodes [8].

b) Influence de l'oxygène sur un capteur ayant pour référence Na₂Ti₆O₁₃/TiO₂

Dans ce cas, les résultats sont donnés dans la figure V-26 pour une pression partielle de CO₂ fixée à 10⁻² bar et dans la figure V-27 à $7,14 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$. Pour ces figures, nous n'avons pu tester que trois températures : 500°, 600° et 700°C. Pour chacune d'elles, aucune variation du signal électrique n'est observée en fonction de la pression partielle d'oxygène. La littérature confirme que l'électrode de référence Na₂Ti₆O₁₃/TiO₂ donne des réponses électriques indépendantes de la pression partielle de O₂ pour T > 500°C [8]. En dessous de cette température, Holzinger *et al.* [8] ont obtenu des capteurs présentant des pentes nernstiennes sauf aux faibles pressions partielles d'oxygène. Ils ont observé un saut de

potentiel pour une pression partielle d'oxygène entre 10^{-2} et 10^{-1} bar pour une pression de CO₂ fixée à $4,8 \cdot 10^{-2}$ bar. Pour expliquer cette différence de potentiel, ils ont envisagé des problèmes de cinétique [8].

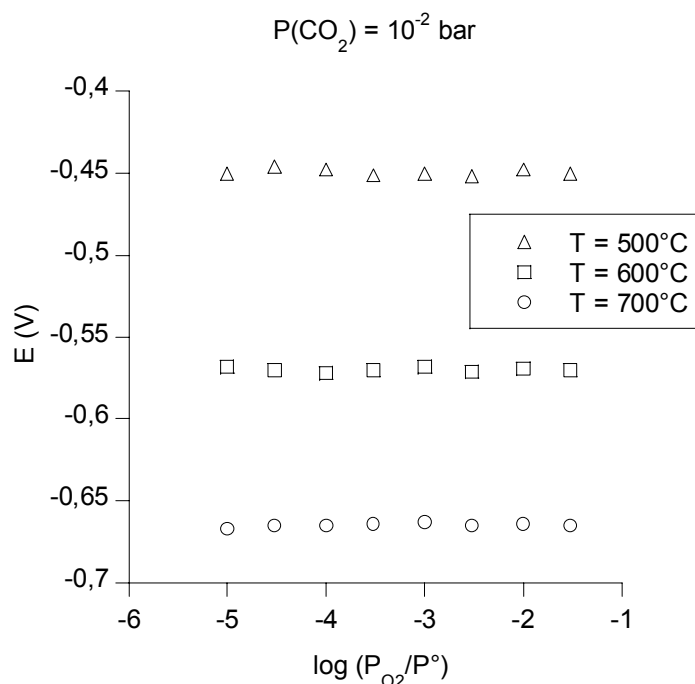


Figure V-26 : Influence de l'oxygène sur le potentiel mesuré pour une pression partielle de CO₂ de 10^{-2} bar à (Δ) 500°C, (\square) 600°C et (\circ) 700°C

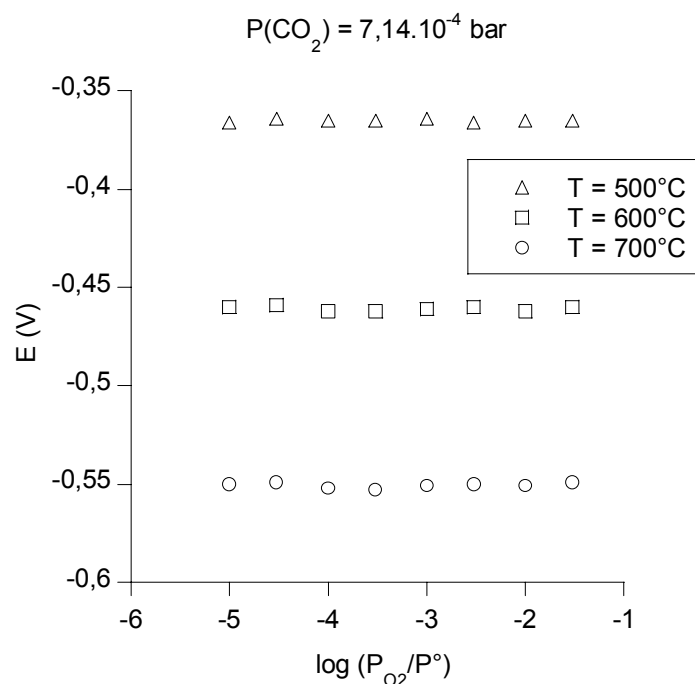


Figure V-27 : Influence de l'oxygène sur le potentiel mesuré pour une pression partielle de CO₂ de $7,14 \cdot 10^{-4}$ bar à (Δ) 500°C, (\square) 600°C et (\circ) 700°C

2. Influence de l'eau

Un autre interférent qui est souvent étudié dans la littérature est l'eau. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II consacré à l'électrode de travail, l'eau apparaît comme un poison pour les capteurs à CO₂, modifiant leur réponse par rapport à une atmosphère sèche. La vapeur d'eau présente dans l'air est donc un facteur primordial pour les capteurs qu'ils soient destinés au contrôle environnemental, à celui de l'atmosphère d'un habitacle ou pour des applications agroalimentaires. L'eau peut interférer par la modification de la pente de réponse [31, 32]. Pour cette raison Miura *et al.* [1, 6] ont proposé l'emploi de mélanges binaires de carbonates à l'électrode de travail.

Comme nous l'avons précisé auparavant, nous avons choisi de prendre dans nos capteurs un mélange binaire de carbonates de sodium et de baryum avec une proportion de 3:1 en masse. Nous avons mesuré l'influence de l'humidité relative sur un capteur dont la composition est la suivante:



Le dispositif expérimental que nous avons utilisé a été équipé d'un bulleur d'eau maintenu à température ambiante dans lequel le mélange argon/oxygène du gaz circule pour se charger en vapeur d'eau. Nous avons choisi de ne pas faire circuler CO₂ dans l'eau pour qu'il ne se dissolve pas. La figure V-28 montre les réponses du capteur en fonction de la pression partielle de CO₂ pour plusieurs températures, sous une humidité relative de 100% à température ambiante. Sur cette figure les courbes correspondent aux valeurs mesurées sans humidité pour chaque température (*cf. chapitre V.V.B.1b*) alors que les points expérimentaux sont ceux des valeurs sous humidité. Pour plus de clarté, les valeurs de la pente et du potentiel standard sont reportées dans le tableau V-11.

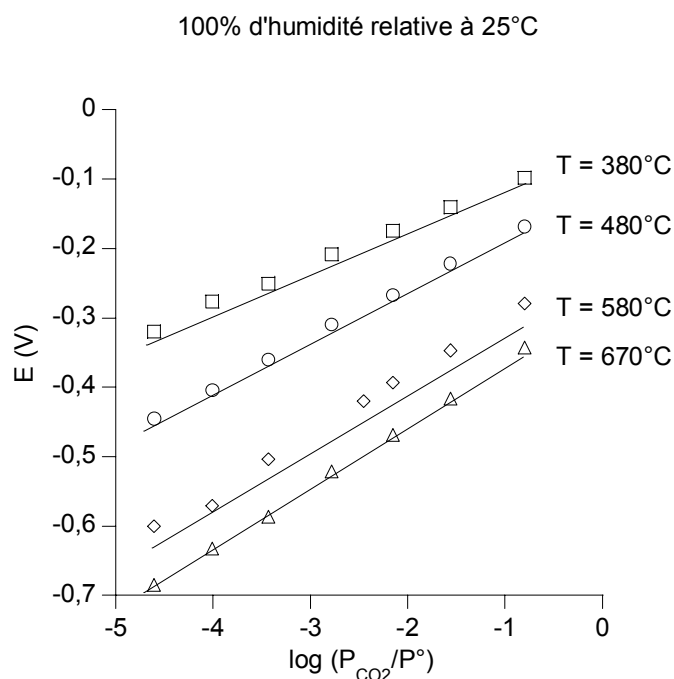


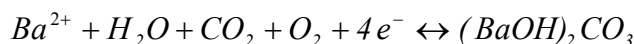
Figure V-28 : Influence de la vapeur d'eau sur la réponse en fonction de la pression partielle de CO₂ à (□) 380°, (○) 480°, (◇) 580° et (Δ) 670°C

Tableau V-11: Comparaison des résultats obtenus avec ou sans humidité

T / °C	Pente th. / mV/dec	Pente exp. (sans humidité) / mV/dec	E° / V (sans humidité)	Pente exp. (avec humidité) / mV/dec	E° / V (avec humidité)
385	65,3	58,6 ± 1,0	-0,061 ± 0,003	57,6 ± 1,0	-0,050 ± 0,003
485	75,2	72,7 ± 0,5	-0,119 ± 0,001	73,2 ± 0,5	-0,109 ± 0,002
580	84,5	83,6 ± 1,2	-0,244 ± 0,003	86,6 ± 2,3	-0,209 ± 0,007
670	93,6	89,7 ± 0,7	-0,273 ± 0,002	89,8 ± 0,9	-0,273 ± 0,003

Les pentes expérimentales obtenues avec ou sans humidité sont sensiblement équivalentes quelle que soit la température. Ces résultats indiquent l'absence de l'interférence de l'eau sur la réponse du capteur. Cependant en examinant les valeurs des potentiels standards, il en ressort une augmentation de E° en présence de vapeur d'eau. Cette variation de E° n'est pas clairement une fonction de la température car l'écart existant entre la mesure de E° avec ou sans humidité varie aléatoirement entre 0 et + 30 mV. Dans ce cas, les

variations peuvent être expliquées par la présence de réactions parasites à l'électrode de travail. Par exemple, on peut envisager la réaction suivante [3] :

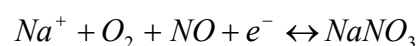
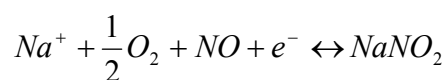


Quoiqu'il en soit, il est important de retenir que notre capteur présente une interférence à l'eau qui se traduit uniquement par une augmentation du potentiel standard sans affecter la sensibilité à CO₂. On remarquera en revanche qu'à 670°C la réponse n'est pas perturbée par l'eau, cette température paraît donc optimale de ce point de vue.

3. Influence du monoxyde d'azote

Après avoir mesuré l'effet de l'oxygène et de la vapeur d'eau, notre choix s'est porté sur un interférent gazeux qui devient de plus en plus important dans l'air: le monoxyde d'azote. Dans notre étude, la pression partielle de NO est fixée à 10⁻⁴ bar et la réponse des capteurs est mesurée en fonction du logarithme de la pression partielle de CO₂.

Il est possible de trouver des réactions à chaque électrode qui déstabilisent le bon fonctionnement du capteur. On peut penser par exemple à des réactions entre le sodium Na⁺, l'oxygène et le monoxyde d'azote.



a) Influence de NO sur un capteur ayant pour référence

Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃

Le capteur testé a une composition de 55%Na₂Ti₃O₇-45%Na₂Ti₆O₁₃ à l'électrode de référence et de 75%Na₂CO₃-25%BaCO₃ à l'électrode de travail. Sa réponse pour chaque température est illustrée par la figure V-29 et les valeurs numériques des pentes expérimentales et des potentiels standards sont reportées dans le tableau V-12. Sur la figure V-29, nous avons fait apparaître en traits continus les réponses du capteur en l'absence de NO. Les points expérimentaux pour lesquels NO est présent sont positionnés exactement sur ces droites. Ce gaz ne modifie donc pas la réponse du capteur, quelle que soit la température. Pour vérifier cette remarque, le tableau V-12 permet de comparer les données extraites des droites avec ou sans NO.

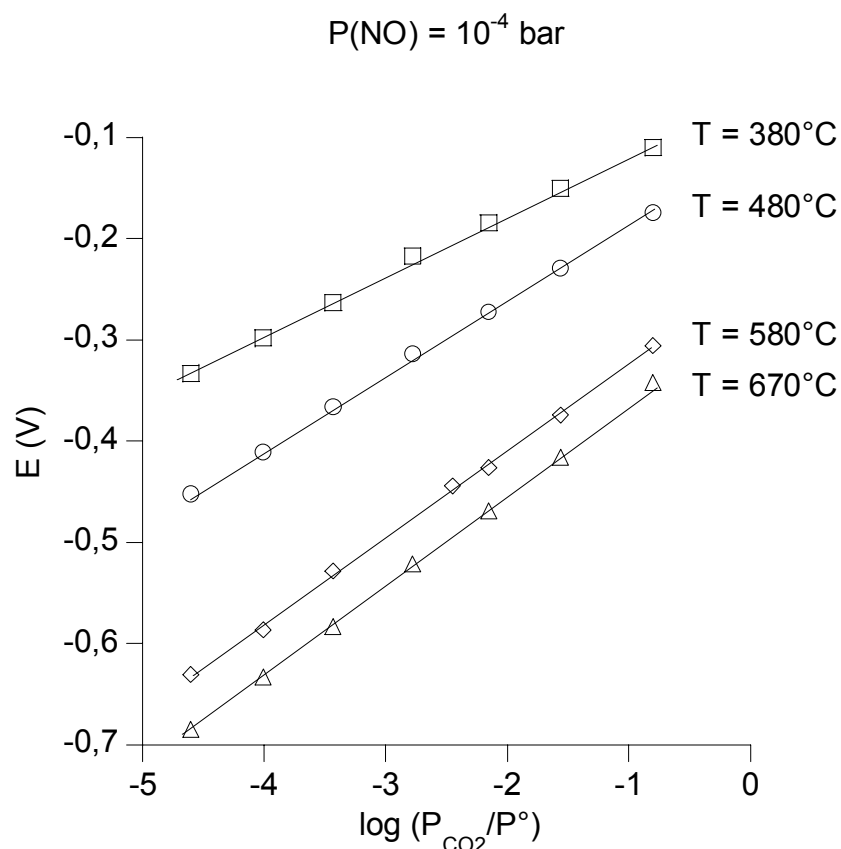


Figure V-29 : Influence du monoxyde d'azote sur la réponse d'un capteur à base de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ à (□) 380°, (○) 480°, (◇) 580° et (Δ) 670°C

Tableau V-12 : Récapitulatif des résultats obtenus avec ou sans présence de NO

T / °C	Pente th. / mV/dec	Pente exp. (sans NO) / mV/dec	E° / V (sans NO)	Pente exp. (avec NO) / mV/dec	E° / V (avec NO)
385	65,3	$58,6 \pm 1,0$	$-0,061 \pm 0,003$	$59,4 \pm 1,1$	$-0,058 \pm 0,003$
485	75,2	$72,7 \pm 0,5$	$-0,119 \pm 0,001$	$73,5 \pm 0,7$	$-0,114 \pm 0,002$
580	84,5	$83,6 \pm 1,2$	$-0,244 \pm 0,003$	$85,3 \pm 1,1$	$-0,239 \pm 0,003$
670	93,6	$89,7 \pm 0,7$	$-0,273 \pm 0,002$	$89,8 \pm 0,7$	$-0,273 \pm 0,002$

La première observation réside dans la quasi égalité des valeurs des pentes expérimentales avec ou sans NO et ceci pour toutes les températures. Ceci traduit l'absence d'interférence de NO sur la réponse du capteur. De plus, les potentiels standards sont très

proches que ce soit avec ou sans NO. Pour la plus haute température (670°C), aucune variation de la valeur du potentiel standard E° n'est observée ce qui traduit une absence totale d'interférence, de plus les pentes sont similaires. En dessous de 670°C, le potentiel standard s'élève de 3 à 5 mV par rapport à celui sans NO, mais cette valeur est du même ordre de grandeur est celui des incertitudes. Le monoxyde d'azote n'apparaît donc pas comme un interférent sur la réponse de ce type de capteurs. Ce résultat est en accord les articles que l'on trouve à ce sujet.

b) Influence de NO sur un capteur ayant pour référence

$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$

Pour cette étude nous avons fixé à nouveau la pression partielle du monoxyde d'azote à 10^{-4} bar. La réponse du capteur en fonction du logarithme de la pression partielle de CO₂ est retranscrite dans la figure V-30 pour 500°, 600° et 700°C.

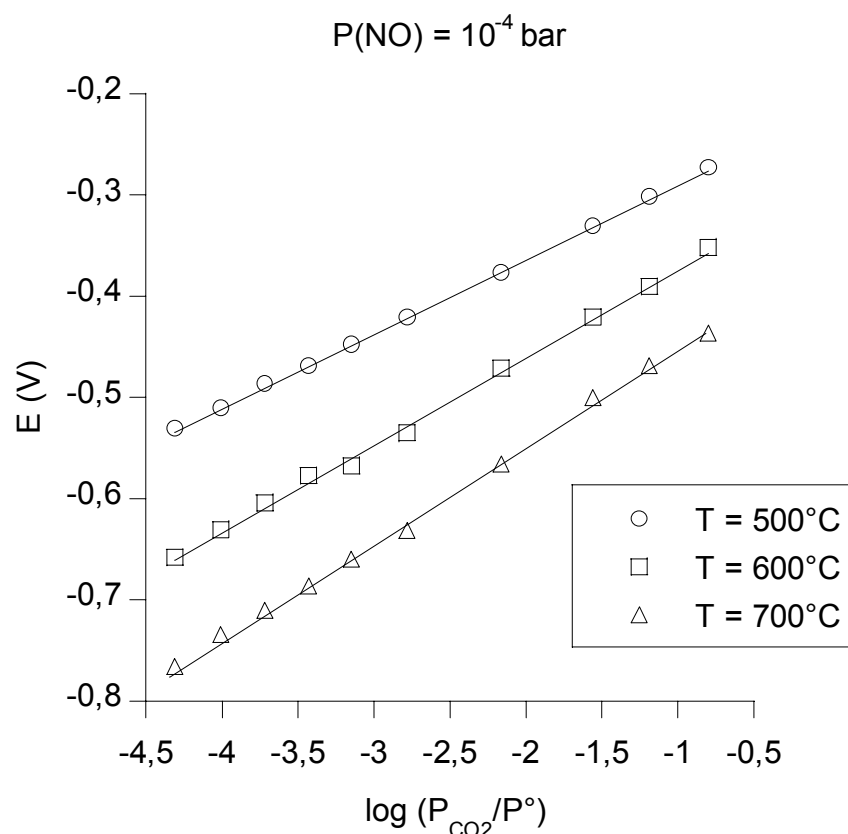


Figure V-30 : Influence du monoxyde d'azote sur la réponse d'un capteur à base de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$: à (○) 500°, (□) 600° et (Δ) 700°C

Dans cette figure, nous retrouvons les réponses du capteur obtenues sans présence de NO pour ces trois températures (en traits continus). Les valeurs de la réponse du capteur avec

NO (points expérimentaux) dans le milieu d'étude varient linéairement avec le logarithme de la pression partielle de CO₂ et elles sont équivalentes à celles obtenues sans NO. Les valeurs des pentes expérimentales et des potentiels standards sont portées dans le tableau V-13

Tableau V-13 : Récapitulatif des résultats obtenus avec ou sans présence de NO

T / °C	Pente th. / mV/dec	Pente exp. (sans NO) / mV/dec	E° / V (sans NO)	Pente exp. (avec NO) / mV/dec	E° / V (avec NO)
500	76,7	73,4 ± 0,4	-0,218 ± 0,001	73,5 ± 0,4	-0,215 ± 0,001
600	86,6	86,1 ± 1,4	-0,290 ± 0,004	86,5 ± 1,4	-0,286 ± 0,004
700	96,5	95,8 ± 1,4	-0,360 ± 0,004	95,0 ± 1,2	-0,358 ± 0,004

La comparaison des pentes expérimentales avec ou sans NO indique une reproductibilité de la réponse du capteur. En effet, la sensibilité au CO₂ n'est pas affectée par la présence de ce polluant dans le milieu gazeux ce qui signifie que le capteur présente une bonne sélectivité. On notera par ailleurs qu'en présence de NO, le potentiel standard E° varie légèrement de 3 à 4 mV par rapport à la valeur mesurée sans ce polluant. Le capteur conserve des pentes nernstiennes et des potentiels standards en accord avec nos calculs thermodynamiques. Le monoxyde d'azote n'est donc pas un interférent pour ce type de capteur, quelle que soit l'électrode de référence.

E. Vieillessement

Les critères que nous venons d'étudier (sensibilité, sélectivité et temps de réponse) désignent un « bon » capteur. Néanmoins, celui-ci doit aussi présenter une importante stabilité dans le temps. Un exemple d'application est le contrôle des gaz d'échappement des véhicules. En effet, on imagine mal les constructeurs d'automobiles demander à leurs clients de ramener leur véhicule toutes les deux semaines pour changer la sonde.

Plusieurs études ont montré l'influence de certains paramètres sur la stabilité du capteur sur le long terme. L'épaisseur de la couche de carbonates de l'électrode de travail peut influencer la durée de vie des capteurs [33]. Ces auteurs ont obtenu de biens meilleurs résultats en utilisant des couches épaisses pour l'électrode sensible. Par ailleurs, Futata *et al.* [34] ont observé une influence de la température de fonctionnement sur la durée de vie. Leur

capteur a fonctionné plus longtemps à une température de 340°C avec un traitement thermique de 520°C pendant 2 minutes. Kaneyasu *et al.* [35] ont réussi à concevoir un capteur approchant les 2 ans de fonctionnement en mesure continue. Pour cela, ils ont équipé le capteur de filtres à base de zéolite dont le rôle était de piéger l'eau tout en laissant les gaz diffuser.

Pour estimer le temps de vie d'un capteur, plusieurs méthodes sont possibles. Nous avons choisi de fixer deux paramètres: la température et la pression partielle de CO₂. Cette technique consiste à suivre l'évolution du potentiel dans le temps. La figure V-31 présente les résultats obtenus pour les deux capteurs suivants:



Les conditions expérimentales sont définies par une température de fonctionnement de 700°C et une pression partielle de CO₂ de 7.10^{-3} bar.

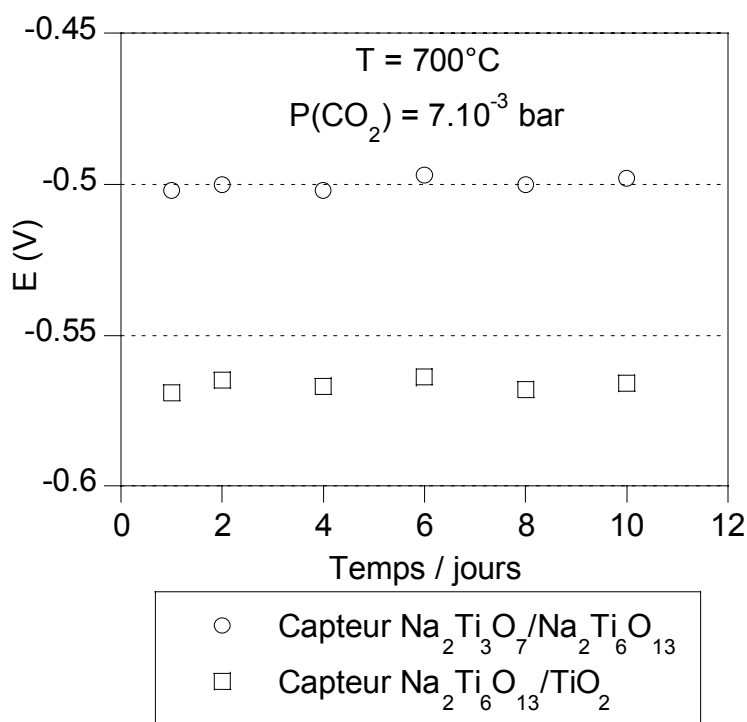
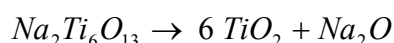


Figure V-31 : Evolution du signal électrique dans le temps à une pression partielle de CO₂ de 7.10^{-3} bar pour des capteurs à base de (○) Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃ et de (□) Na₂Ti₆O₁₃/TiO₂

La différence de potentiel mesurée au cours du temps pour les deux capteurs oscille autour d'une valeur stable, -0,5 V pour le capteur ayant pour référence Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃ et -0,565V pour celui ayant pour référence Na₂Ti₆O₁₃/TiO₂, ceci pour une durée de 10 jours.

Nous avons par ailleurs observé que le capteur à base de Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃ perdait sa sensibilité par rapport à CO₂ au bout d'une quarantaine de jours dans le meilleur des cas. Notons que la durée de vie observée des capteurs est fortement influencée par la préparation des électrodes. La durée de vie, par exemple de 40 jours, observée pour un capteur de composition 55%-45% à l'électrode de référence peut être reliée à la stabilité des titanates (*cf. chapitre IV*). En effet la spectroscopie d'impédance et l'étude chimique ont révélé la présence d'une réactivité entre un mélange Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃ et le NASICON. Elle s'est traduit par l'augmentation de la résistance au cours du temps et nous avons pu observer que la phase Na₂Ti₃O₇ avait tendance à se transformer en Na₂Ti₆O₁₃ au contact du NASICON. On peut imaginer que la composition de l'électrode de référence, modifiée dans le temps, tend vers une autre composition d'électrode. L'équilibre final pourrait être celui décrit par l'équation suivante :



Pasierb *et al.* [4] ont étudié la dégradation de l'électrode de travail (Li₂CO₃-BaCO₃) sur un autre capteur à CO₂ à base de Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃ pour l'électrode référence. Au cours de leurs expériences, ils ont mis en évidence une dérive du potentiel lors des tests sous pression partielle de CO₂. Pour expliquer ces différences de potentiel, ils ont tout d'abord pensé à un changement de composition de l'électrode de travail qui entraîne une décomposition des carbonates de lithium et de baryum en leurs oxydes appropriés et en dioxyde de carbone [8, 36]. Ils ont alors pensé à une réaction chimique avec le NASICON qui formerait ou Li₂ZrO₃ ou Na₂ZrO₃ ou BaZrO₃.

Sur le même principe, on peut penser que le carbonate de sodium présent dans notre électrode de travail pourrait se décomposer en Na₂ZrO₃ et/ou que le carbonate de baryum se transformerait en BaZrO₃.

Concernant le capteur à base de Na₂Ti₆O₁₃/TiO₂, nous n'avons hélas pas pu déterminer la durée de vie car il n'a été opérationnel que tardivement. Mais on peut prévoir que ce système sera plus stable et donc la durée de vie du capteur sera sans doute augmentée. Ce point demande bien entendu à être confirmé.

On peut aussi penser que le problème de durée de vie des capteurs trouvera son salut dans le développement de capteurs à base d'alumine-β et de NASICON comme électrode de référence. Pour l'instant ce type de capteurs développés par Wang *et al.* [15, 37] offre des propriétés satisfaisantes vis-à-vis de la sensibilité et de la sélectivité, mais la durée de vie n'a pas encore fait l'objet d'une réelle étude

F. Capteurs planaires: une évolution technologique ?

Malgré les progrès de la recherche, peu de capteurs potentiométriques à CO₂ sont commercialisés. Les raisons sont dues à leur faible durée de vie, à la fiabilité de la réponse thermodynamique et/ou aux difficultés technologiques rencontrées pour leur mise en forme. De plus, certains capteurs sont sensibles à la pression partielle de CO₂ mais aussi à celle de l'oxygène. Pour fonctionner correctement, la pression partielle d'oxygène doit être fixée ou connue. Ce problème a été observé avec la réalisation de capteurs planaires [7, 34, 38-40].

Le développement de capteurs planaires avec des films épais ou minces d'électrolyte engendrerait un abaissement du coût de fabrication et de leur taille (miniaturisation des capteurs). Des essais ont été menés afin de connaître la faisabilité et la stabilité de ce type de capteurs [7, 15, 37, 41]. Au niveau du LEPMI, seuls les capteurs à base de Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃ ont été étudiés par Ramirez-Salgado *et al.* [11, 42] pour l'élaboration de capteurs planaires. En utilisant une électrode de travail biphasée (Na₂CO₃-BaCO₃), leurs résultats ont fait apparaître une réponse linéaire avec le logarithme de la pression partielle de CO₂ dans la gamme 10⁻⁴-10⁻² bar. Cependant, les pentes expérimentales à 200° et 300°C sont très éloignées des valeurs théoriques. Ce travail a été entrepris sur une autre électrode sensible: Na₂CO₃-SrCO₃. Dans ce cas, le capteur planaire présente une réponse linéaire entre 10⁻³ et 10⁻¹ bar mais aussi des pentes proches des valeurs théoriques. Pour des pressions partielles plus faibles (<10⁻³ bar), ils ont observé un saut de potentiel. Plus la température est élevée plus ce décalage est déplacé vers les basses pressions élargissant ainsi le domaine de réponse.

Nous avons tenté de réaliser des capteurs planaires avec les matériaux que nous avons utilisés pour les symétriques. Notre choix s'est restreint à la proportion 55%Na₂Ti₃O₇-45%Na₂Ti₆O₁₃ pour l'électrode de référence alors que l'électrode de travail a été réalisée avec un mélange binaire de carbonates (Na₂CO₃-BaCO₃). L'étude des capteurs sans carbonate de baryum a révélé que les résultats étaient similaires à ceux obtenus pour le mélange binaire. A titre d'exemple, la figure V-33 présente les résultats pour un capteur planaire à base d'un mélange binaire de carbonates à 500°, 600° et 700°C en fonction de la pression partielle de CO₂. On remarque qu'on n'observe une partie linéaire avec le logarithme de la pression partielle de CO₂ qu'entre 10^{-2,5} et 10⁻¹ bar, puis le potentiel tend vers une valeur fixe. Ceci est caractéristique de l'apparition d'une limite de détection qui se situe à la croisée de l'asymptote et de la partie linéaire de la courbe. Dans notre cas, cette limite de détection se situe vers 10⁻³ bar.

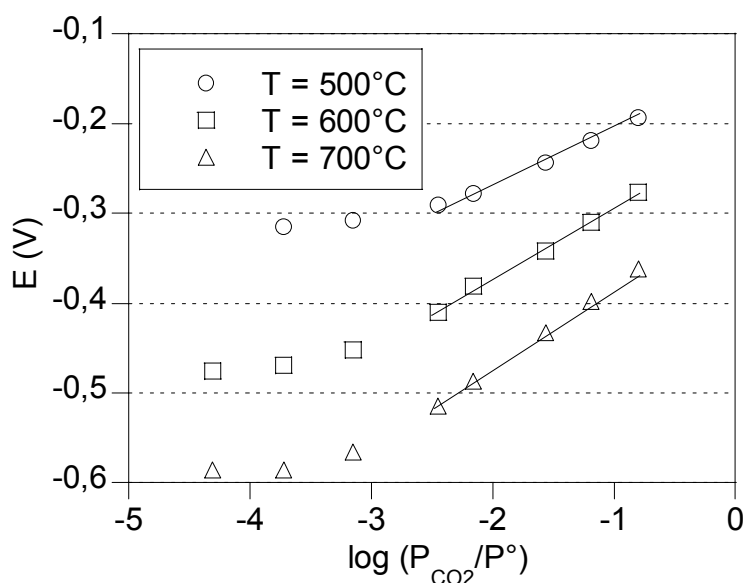


Figure V-32 : Réponse d'un capteur planaire à base de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ à (○) 500°C, (□) 600°C et (Δ) 700°C

Pour chaque partie linéaire, nous avons extrait la pente expérimentale et le potentiel standard (tableau V-14). On remarquera que pour 500° et 600°C, les pentes expérimentales sont similaires aux valeurs théoriques, avec un écart plus important pour 700°C. Toutefois, ces valeurs restent correctes pour le fonctionnement d'un capteur planaire.

Tableau V-14 : Résultats du capteur planaire à base de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

T / °C	Pente th. / mV/dec	Pente exp. / mV/dec	E° / V
500	76,7	$74,8 \pm 1,0$	$-0,154 \pm 0,003$
600	86,6	$83,0 \pm 1,1$	$-0,216 \pm 0,003$
700	96,5	$89,8 \pm 1,3$	$-0,303 \pm 0,003$

Selon les travaux de Ould Daddah [29], il convient de s'interroger sur le rôle de la géométrie des électrodes et plus particulièrement au niveau de la distance entre les électrodes. Nous avons alors réalisé un deuxième capteur similaire au premier mais en rapprochant les électrodes au plus près l'une de l'autre. La distance les séparant est d'environ 2 mm alors que dans le premier cas, elle était approximativement de 4 mm. La caractérisation de la réponse de ce nouveau capteur est donnée sur la figure V-34.

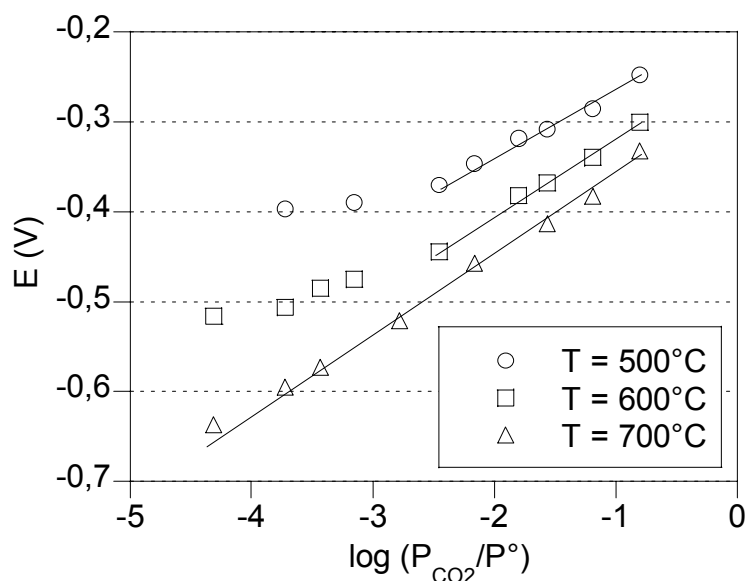


Figure V-33 : Réponse d'un capteur planaire à base de Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃ avec une faible distance entre les deux électrodes à (○) 500°C, (□) 600°C et (△) 700°C

On retrouve une limite de détection vers 10⁻³ bar pour 500 et 600°C alors qu'elle n'apparaît pas à 700°C. En effet à cette température, la différence de potentiel est proportionnelle au logarithme de la pression partielle de CO₂ sur toute la gamme d'étude. Les pentes expérimentales pour chaque température sont à la fois proches des valeurs théoriques et de celles obtenues pour le premier capteur (tableau V-15). La distance entre les deux électrodes ne semble pas jouer un rôle primordial sur ce paramètre. Néanmoins, pour la plus haute température elle assure un comportement nernstien sur une gamme de pressions partielles de CO₂ plus étendue. Il semble donc que la limite de détection soit régie par la distance et la température.

Pour des électrodes symétriques, Ould Daddah [29] et Ménil [18] ont observé une amélioration de la qualité de la réponse lorsque la distance inter électrodes diminue. Ils ont aussi remarqué que la dissymétrie des électrodes modifiait fortement le capteur (amplitude de la réponse plus faible et instabilité de la ligne de base), notamment lorsque l'électrode de travail était plus grande que l'électrode de référence. Ces résultats sont en accord avec les nôtres, il n'y a cependant pas d'explication très claire pour interpréter ce phénomène. On peut éventuellement envisager une influence de l'humidité en surface qui disparaîtrait avec l'élévation de la température, mais on ne voit pas très bien pourquoi le rapprochement entre les électrodes jouerait un rôle bénéfique. Mais on peut aussi imaginer que la réponse dépend de la surface active des électrodes. Dans ce cas, plus la surface est grande plus les électrodes

sont proches ce qui aurait pour effet d'améliorer la sensibilité du capteur aux faibles pressions.

Tableau V-15 : Résultats d'un capteur planaire à base de Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃ avec une faible distance entre les deux électrodes

T / °C	Pente th. / mV/dec	Pente exp. / mV/dec	E° / V
500	76,7	73,7 ± 1,7	-0,179 ± 0,006
600	86,6	85,0 ± 3,6	-0,234 ± 0,006
700	96,5	85,8 ± 2,2	-0,284 ± 0,006

Concernant la valeur du potentiel standard les valeurs extraites des droites obtenues pour différentes températures ont été reportées dans le tableau V-14 pour le premier capteur (capteur A) et dans le tableau V-15 pour le second (Capteur B). Elles sont relativement proches les unes des autres, l'écart maximum étant observé à 500°C avec 25 mV. La figure V-35 permet de visualiser les valeurs du potentiel standard de chaque capteur ainsi que les résultats des calculs thermodynamiques.

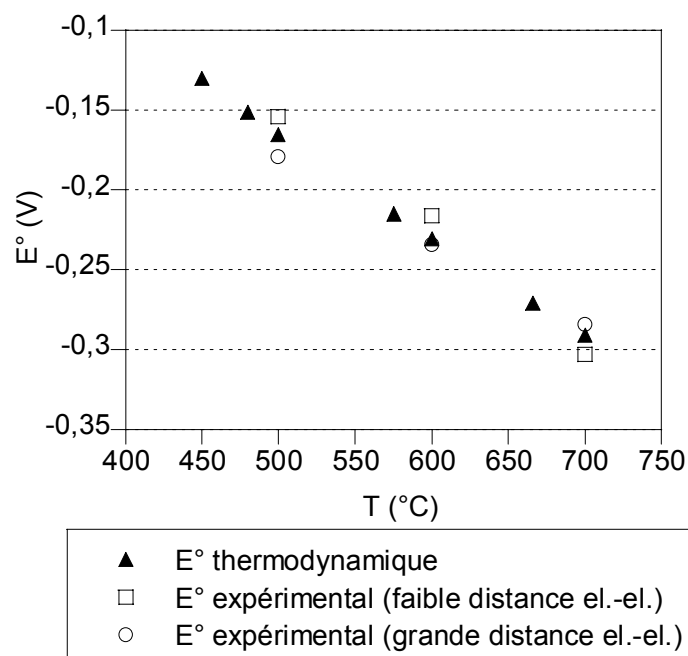


Figure V-34 : Comparaison du potentiel standard d'un capteur planaire à base de Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃ avec la thermodynamique (▲) pour une faible distance (□) et une distance plus grande (○) entre les deux électrodes

Pour les deux capteurs, bien que les électrodes soient agencées différemment, on obtient des pentes nernstiennes et une valeur du potentiel standard en accord avec la thermodynamique. Ces capteurs sont donc encore « thermodynamiques », mais seulement pour les fortes pressions partielles de CO₂.

VI. Conclusion

Ce chapitre a abordé la réalisation des capteurs potentiométriques symétriques ou planaires pour la détection du CO₂. Les électrodes ont été déposées sur l'électrolyte par plusieurs techniques : application de peintures, carbonates fondus ou sérigraphie. Les résultats sur le choix de la technique de dépôt ont fait ressortir la sérigraphie comme la méthode offrant le plus de reproductibilité et cela quelle que soit la composition des électrodes. Une fois cette technique validée, tous les capteurs ont été développés par sérigraphie.

Les résultats préliminaires sur l'influence des compositions des matériaux de l'électrode de travail ont montré une absence totale de sensibilité à CO₂ pour des proportions riches en carbonates de baryum (75% et 50%). Seules les compositions présentant 25% et 0% de carbonate de baryum ont permis des mesures sur toute la gamme de pressions partielles de CO₂.

Nous avons étudié l'influence des proportions de titanates de sodium Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃ et Na₂Ti₆O₁₃/TiO₂ sur la réponse des capteurs. Dans les deux cas, les capteurs ont présenté des pentes expérimentales proches des valeurs théoriques pour des températures comprises entre 400° et 700°C. De plus, le potentiel standard extrait des courbes de réponse des capteurs de composition 55%Na₂Ti₃O₇-45%Na₂Ti₆O₁₃ et Na₂Ti₆O₁₃/TiO₂ respecte la thermodynamique. Nous avons retenu pour la suite du travail uniquement ces deux compositions.

Une étude plus approfondie sur ces capteurs a concerné les interférents tels que l'oxygène, la vapeur d'eau et la monoxyde d'azote. La pression partielle d'oxygène ne cause aucune perturbation du signal électrique même pour des pressions de l'ordre de 10⁻⁵ bar, à condition de ne pas trop descendre la température de fonctionnement. NO n'est pas du tout un interférent. Dans ces deux cas, les capteurs gardent une valeur de pentes proches de la valeur théorique et de celles obtenues avec uniquement CO₂. L'interférence de la vapeur d'eau est un peu plus complexe. En effet, elle ne modifie pas la valeur des pentes expérimentales, mais seule la valeur du potentiel standard semble influencée. La cause de ce phénomène n'est pas

évidente mais on peut penser à des réactions supplémentaires aux électrodes ou à des problèmes de cinétique. On remarquera qu'à 670°C cette interférence n'est pas observée.

Le temps de vie des capteurs ayant pour référence Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃ s'est montrée aléatoire dans nos études. Dans le meilleur des cas, nous avons obtenu une durée de fonctionnement de 40 jours. Cette performance n'est pas renouvelable à chaque fabrication de capteurs présentant les mêmes caractéristiques.

Le développement de capteurs planaires a débouché sur des résultats similaires aux capteurs symétriques, mais la réponse en fonction du logarithme de la pression partielle de CO₂ a fait apparaître une limite de détection située à 10⁻³ bar pour les plus basses températures de fonctionnement. Au dessus de cette valeur, les pentes expérimentales et les potentiels standards ont néanmoins révélé un comportement « thermodynamique ». De plus, nous avons observé qu'une faible distance inter électrodes repousse la limite de détection, mais sans pouvoir proposer d'interprétation à ce jour. Quelle que soit la configuration du capteur (symétrique ou planaire), notre étude montre qu'il est préférable de l'utiliser à une température assez élevée (par exemple 670°C) car d'une part sa réponse obéit bien à la thermodynamique dans une large gamme de pression partielle de CO₂, d'autre part aucune interférence n'est visible à l'oxygène, à NO et à l'eau.

Par ailleurs, nous avons proposé un modèle pour le temps de réponse de nos capteurs. Cette modélisation ne tient compte que de la diffusion de CO₂ dans la couche de l'électrode sensible. Il en résulte un bon accord entre la simulation et les données expérimentales pour des changements de pressions partielles croissantes et décroissantes. Ce modèle renvoie bien la valeur de la pente expérimentale et la valeur d'une constante de temps τ nous a conduit à un coefficient de diffusion de CO₂ dans le carbonate de sodium de l'ordre de $2.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Il ne nous est pas possible de déterminer avec certitude si cette diffusion se fait au cœur du matériau ou à travers sa porosité.

Références bibliographiques

- [1] N. Miura, S. Yao, Y. Shimizu, N. Yamazoe, "High-performance solid-electrolyte carbon dioxide sensor with a binary carbonate electrode", *Sensors and Actuators B*, 9, (1992), 165-170.
- [2] N. Miura, S. Yao, Y. Shimizu, N. Yamazoe, "Carbon dioxide sensor using sodium ion conductor and binary carbonate auxiliary electrode", *J. Electrochem. Soc.*, 139, (1992), 1384-1388.
- [3] P. Pasierb, S. Komornicki, R. Gajerski, S. Kozinski, M. Rekas, "The performance and long-time stability of potentiometric CO₂ gas sensors based on the (Li-Ba)CO₃|NASICON|(Na-Ti-O) electrochemical cells", *Solid State Ionics*, 157, (2003), 357-363.
- [4] P. Pasierb, S. Komornicki, S. Kozinski, R. Gajerski, M. Rekas, "Long-term stability of potentiometric CO₂ sensors based on Nasicon as a solid electrolyte", *Sensors and Actuators B*, 101, (2004), 47-56.
- [5] N. Guillet, "Etude d'un capteur de gaz potentiométrique influence et rôle des espèces oxygénées de surface sur la réponse électrique", (2001), Thèse INPG et Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- [6] N. Miura, Y. Yan, M. Sato, S. Yao, S. Nonaka, Y. Shimizu, N. Yamazoe, "Solid-state potentiometric CO₂ sensors using anion conductor and metal carbonate", *Sensors and Actuators B*, 24, (1995), 260-265.
- [7] V. Leonhard, D. Fischer, H. Erdmann, M. Ilgenstein, H. Köppen, "Comparison of thin- and thick-film CO₂ sensors", *Sensors and Actuators B*, 13-14, (1993), 530-531.
- [8] M. Holzinger, J. Maier, W. Sitte, "Fast CO₂-selective potentiometric sensor with open reference electrode", *Solid State Ionics*, 86-88, (1996), 1055-1062.

- [9] M. Holzinger, J. Maier, W. Sitte, "Potentiometric detection of complex gases: Application to CO₂", *Solid State Ionics*, 94, (1997), 217-225.
- [10] J. Ramirez, P. Fabry, "Investigation of a reference electrode based on perovskite oxide for second kind potentiometric gas sensor in open systems", *Sensors and Actuators B*, 77, (2001), 339-345.
- [11] J. Ramirez-Salgado, "Contribution à l'étude des électrodes à gaz dans un capteur potentiométrique à CO₂ de deuxième espèce", (2001), Thèse UJF, Grenoble.
- [12] J. Maier, M. Holzinger, W. Sitte, "Fast potentiometric CO₂ sensors with open reference electrodes", *Solid State Ionics*, 74, (1994), 5-9.
- [13] S. Yao, Y. Shimizu, N. Miura, Y. N., "Solid electrolyte carbon dioxide sensor using binary carbonate electrode", *Chem. Lett.*, 11, (1990), 2033-2036.
- [14] N. Yamazoe, S. Hosohara, T. Fukuda, K. Isono, N. Miura, "Gas sensing interfaces of solid electrolyte based carbon dioxide sensors attached with metal carbonate", *Sensors and Actuators B*, 34, (1996), 361-366.
- [15] L. Wang, R. V. Kumar, "Thick film CO₂ sensors based on Nasicon solid electrolyte", *Solid State Ionics*, 158, (2003), 309-315.
- [16] M. Alonso-Porta, R. V. Kumar, "Use of NASICON/Na₂CO₃ system for measuring CO₂", *Sensors and Actuators B*, 71, (2000), 173-178.
- [17] F. Ménil, "Modélisation des temps de réponse des capteurs chimiques", *C.R. Acad. Sci. Paris, Chimie/ Chemistry* 4, (2001), 899-905.
- [18] F. Ménil, M. Susbielles, H. Debéda, C. Lucat, P. Tardy, "Evidence of a correlation between the non-linearity of chemical sensors and the asymmetry of their response and recovery curves", *Sensors and Actuators B*, 106, (2005), 407-423.

- [19] J. Gerblinger, H. Meixner, "Fast oxygen sensors based on sputtered strontium titanate", *Sensors and Actuators B*, 4, (1991), 99-102.
- [20] E. Lindner, K. Toth, E. Pungor, "Dynamic characteristics of ion-selective electrodes", *CRC press*, (1988).
- [21] W. Nernst, *Z. Phys. Chem.*, 47, (1904), 52. d'après [20]
- [22] W. Jaenicke, *Z. Electrochem.*, 55, (1951), 648 d'après [20]
- [23] W. Jaenicke, *Z. Electrochem.*, 57, (1953), 843 d'après [20]
- [24] P. L. Markovic, J. O. Osburn, *AIChE J.*, 19, (1973), 504 d'après [20]
- [25] W. E. Morf, E. Lindner, W. Simon, *Anal. Chem.*, 47, (1978), 1596 d'après [20]
- [26] A. Shatkay, *Anal. Chem.*, 48, (1976), 1038 d'après [20]
- [27] J. Crank, "The Mathematics of diffusion", *Oxford University Press, London*, (1956) d'après [20]
- [28] H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, "Conduction of heat in solids", *Oxford University Press, London*, (1959). d'après [20]
- [29] B. Ould Daddah, "Capteurs potentiométriques de gaz carbonique réalisés en technologie microélectronique hybride "couche épaisse"", (2000), Thèse de l'Université Bordeaux I.
- [30] P. Fabry, E. Siebert, "Electrochemical sensors (chap. X)", *CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, *CRC press*, P.J. Gellings and H.M.J. Bouwmeester, (1997), 3/29-23/69.
- [31] T. Ogata, S. Fujitsu, K. Koumoto, H. Yamagida, "CO₂ gas sensor using β -Al₂O₃ and metal carbonate", *J. Mater.Sci. Letters*, 5, (1986), 285-286.

- [32] T. Maruyama, X. Y. Ye, Y. Saito, "Electromotive force of a CO-CO₂ sensor in CO-CO₂-H₂-H₂O atmospheres and simultaneous determination of partial pressures of CO and CO₂", *Solid State Ionics*, 24, (1987), 281-287.
- [33] F. Salam, S. Bredikhin, P. Birke, W. Weppner, "Effect of the thickness of the gas-sensitive layer on the response of solid state electrochemical CO₂ sensors", *Solid State Ionics*, 110, (1998), 319-325.
- [34] H. Futata, K. Ogino, "A study of heating-up characteristics of solid-electrolyte type CO₂ sensors", *Sensors and Actuators B*, 52, (1998), 112-118.
- [35] K. Kaneyasu, K. Otsuka, Y. Setoguchi, S. Sonoda, T. Nakahara, I. Aso, N. Nakagaichi, "A carbon dioxide gas sensor based on solid electrolyte for air quality control", *Sensors and Actuators B*, 66, (2000), 56-58.
- [36] H. Näge, "On the electrode reaction of the Au|CO₂, O₂, Me₂CO₃ (Me = Li, Na, K)| yttria-stabilized zirconia electrode", *J. Electrochem. Soc.*, 144, (1997), 915-922.
- [37] L. Wang, R. V. Kumar, "A novel carbon dioxide gas sensor based on solid bielectrolyte", *Sensors and Actuators B*, 88, (2003), 292-299.
- [38] W. F. Chu, D. Fischer, H. Erdmann, M. Ilgenstein, H. Koppen, V. Leonhard, "Thin and Thick film electrochemical CO₂ sensors", *Solid State Ionics*, 53-56, (1992), 80-84.
- [39] T. Maruyama, S. Sasaki, Y. Saito, "Potentiometric gas sensor for carbon dioxide using solid electrolytes", *Solid State Ionics*, 23, (1987), 107-112.
- [40] N. Miura, Y. Yan, S. Nonaka, N. Yamazoe, "Sensing properties and mechanism of a planar carbon dioxide sensor using magnesia-stabilized zirconia and lithium carbonate auxiliary phase ", *J. Mater. Chem.*, 5, (1995), 1391-1394.
- [41] T. Lang, H.-D. Wiemhofer, W. Gopel, "Carbonate based CO₂ sensors with high performance", *Sensors and Actuators B*, 34, (1996), 383-387.

[42] J. Ramirez-Salgado, P. Fabry, "Study of CO₂ electrodes in open devices of potentiometric sensors", *Solid State Ionics*, 158, (2003), 297-308.

Conclusion

Les études physiques et électriques des matériaux de nos capteurs potentiométriques « ouverts » à CO_2 ont permis d'optimiser les paramètres de travail et les performances de chaque composant (électrode de travail, électrode de référence et électrolyte).

L'électrode sensible à base de carbonates a été abordée dans une étude et a montré que le carbonate de sodium possédait une conduction ionique vraisemblablement par l'ion Na^+ sans influence de la pression partielle d'oxygène. Cependant, l'emploi de carbonate de sodium pur comme électrode de travail présente une interférence vis-à-vis de la vapeur d'eau. Notre choix s'est restreint à un mélange contenant un taux variable de carbonate de baryum complété par du carbonate de sodium afin de limiter cette interférence.

Le NASICON a été validée comme électrolyte solide pour la réalisation de capteurs. Nous avons réalisé la synthèse du NASICON par voie sol-gel dans laquelle le séchage s'effectue par un procédé de lyophilisation, évitant la formation d'agglomérats. Les propriétés thermiques du NASICON ont fait apparaître une température de calcination de 750°C qui favorise la préparation d'échantillons denses. La caractérisation électrique a montré une influence de la température et de la durée de frittage sur la conductivité. Notre choix s'est porté sur un frittage à une température de 1100°C pendant 1 heure.

Une étude approfondie a été menée sur les titanates de sodium constituant l'électrode de référence. Notre travail a consisté à synthétiser ces matériaux sous leur forme pure ou en mélange avec un contrôle de la composition.

La phase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a pu être obtenue sous sa forme pure. Sa caractérisation physico-chimique a permis de déterminer la température de calcination (800°C) et de frittage (1050°C pendant une heure) pour obtenir une bonne densification. Son étude électrique a révélé une conductivité de type Arrhenius avec une énergie d'activation de $0,65\text{eV}$. La pression partielle de O_2 n'affecte pas sa réponse électrique. L'augmentation du temps de frittage entraîne un changement de microstructure de cette phase (coalescence des grains) et modifie légèrement sa conductivité. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ possède vraisemblablement une conduction ionique par l'ion Na^+ .

La phase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ a été identifiée sous sa forme pure à 600°C mais sa densification nécessite une température de frittage de 1050°C pour laquelle la présence de TiO_2 est inévitable. Sa caractérisation électrique a montré que la conductivité était plus faible que dans le cas précédent avec une énergie d'activation de $0,85\text{eV}$. De plus, nous avons observé que la

pression partielle d'oxygène influençait sa conductivité à haute température. $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ possède sans doute une conduction mixte à hautes températures.

La particularité de notre travail a résidé dans le contrôle de la composition des mélanges $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ directement préparés par voie sol-gel. Plusieurs compositions ont été déterminées par une méthode semi-quantitative basée sur la diffraction de rayons X. L'analyse électrique des mélanges a révélé que les échantillons riches en $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ conservaient une conductivité similaire à celle de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ pur. Les échantillons pauvres en $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ avaient une conductivité équivalente à celle de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$. Nous avons ainsi pu extraire un taux de percolation de 20 à 35% en $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ dans les mélanges

Des capteurs à CO_2 ont été réalisés en mode symétrique et planaire sur des pastilles de NASICON. Dans un premier temps, l'influence des techniques de dépôt des électrodes (applications de peintures, carbonates fondus et sérigraphie) a montré que la sérigraphie permettait une meilleure reproductibilité des résultats. La sérigraphie a alors été retenue pour la réalisation de tous nos capteurs.

Dans un second temps, l'influence de la composition de l'électrode de travail a été abordée. Les compositions riches en carbonate de baryum (75% et 50%) ont donné lieu à des capteurs ne présentant aucune sensibilité à CO_2 . Nous avons alors gardé les compositions présentant un taux de carbonate de baryum soit de 25% soit de 0% dans du carbonate de sodium qui aboutissaient à des résultats satisfaisants au niveau de la sensibilité. La gamme de sensibilité varie de $5 \cdot 10^{-5}$ à 10^{-1} bar ce qui couvre la plus grande partie des domaines d'applications.

Dans un troisième temps, l'étude de l'influence de la composition de l'électrode de référence a été menée pour des taux en $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ de 65% ou 55% ou 35%. Les résultats issus des tests des capteurs avec ou sans carbonate de baryum ont fait apparaître deux cas :

- la composition 55%-45% a donné lieu à un capteur totalement thermodynamique puisque les pentes expérimentales et les potentiels standards sont proches des valeurs théoriques ;

- les compositions 65%-35% et 35%-65% ont engendré des capteurs ayant des pentes expérimentales proches de la valeur théorique. Cependant, les potentiels standards expérimentaux sont éloignés des valeurs théoriques. Par ailleurs, nous avons observé l'existence d'une réactivité du mélange $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ avec le NASICON, ce qui modifierait les proportions de l'électrode de référence lors de son vieillissement.

L'étude des interférents (O_2 , H_2O et NO) a révélé que l'oxygène influençait la réponse des capteurs aux faibles températures sans modifier la sélectivité. La vapeur d'eau interfère

uniquement sur la valeur du potentiel standard quelle que soit la température sauf à une température élevée où aucune influence n'a été observée. Le monoxyde d'azote ne modifie en rien la réponse des capteurs.

Nous avons remarqué que les capteurs présentent un fonctionnement optimal (sensibilité, sélectivité et temps de réponse) pour des températures comprises entre 580° et 670°C.

Le passage en technologie planaire pour des capteurs dont la référence est $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ a abouti à l'apparition d'une limite de détection se situant vers 10^{-3} bar. Au-dessus de cette valeur, le capteur était thermodynamique. Par ailleurs, la distance inter-électrodes est apparue comme un paramètre influant sur la limite de détection.

Finalement, nous pouvons conclure que ces résultats sont encourageants pour le développement de nos capteurs. Mais il demeure un problème de réactivité entre les titanates de sodium $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ et le NASICON que nous avons mis en évidence par une étude chimique. Elle entraîne une faible durée de vie des capteurs (au maximum, 40 jours). Une solution semble désigner l'emploi de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ comme électrode de référence pour laquelle nous n'avons observé aucune réactivité. Les résultats obtenus avec une telle référence sur des capteurs symétriques ou plans doivent être confirmés et approfondis au niveau de la mesure du temps de réponse, de la durée de vie, de la stabilité dans le temps et la sélectivité vis-à-vis des interférents, notamment le monoxyde de carbone. Cependant, la conductivité de ce matériau est un peu moins favorable et le dépôt est plus délicat.

Par ailleurs, l'emploi du système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{BaCO}_3$ à l'électrode de travail n'est pas forcément le plus judicieux vis-à-vis de la vapeur d'eau. On peut envisager l'utilisation d'autres systèmes comme par exemple ceux à base de carbonate de lithium. Dans ce cas, il faudra développer un capteur dans lequel tous les échanges sont basés sur l'ion lithium. L'électrolyte sera alors du NASICON au lithium ou du LISICON et les matériaux de l'électrode de référence seront, par exemple, des mélanges de titanates de lithium.